



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TOMMI MIKKONEN
FOTOAKUSTINEN FOURIER-MUUNNOSSPEKTROSKOPIA
LAAJAKAISTAISILLA VALONLÄHTEILLÄ
Diplomityö

Tarkastaja: Apulaisprofessori Juha
Toivonen

Tarkastaja ja aihe hyväksytty 28.
maaliskuuta 2018

TIIVISTELMÄ

TOMMI MIKKONEN: Fotoakustinen Fourier-muunnosspektroskopia laajakaistaisilla valonlähteillä

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 69 sivua

Joulukuu 2018

Teknis-luonnontieteellinen diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: Apulaisprofessori Juha Toivonen

Avainsanat: fotoakustinen spektroskopia, Fourier-muunnosspektroskopia, superjatkumo, taajuuskampa

Toisin kuin perinteisessä absorptiospektroskopiassa, fotoakustisessa spektroskopiassa mitataan suoraan aineeseen absorboituneen valon määrää jaksollisen termisen purkautumisen ja akustisen aallon muodostumisen kautta. Tämän johdosta tekniikka on erittäin herkkä ja mahdollistaa pienen näytetilavuuden. Nämä ominaisuudet voidaan yhdistää laajakaislaiseen kaasuanalyysiin hyödyntämällä Fourier-muunnosspektroskopiaa. Toistaiseksi menetelmän valonlähteenä on käytetty infrapunasäteilijöitä, joiden spektrinen tehotiheys on usein heikko. Kun paineilmaisimena käytetään läppämikrofonia, fotoakustinen signaali riippuu lineaarisesti valonlähteen tehosta laajalla alueella. Tällöin valonlähteen tehon kasvattaminen mahdollistaa yksinkertaisen tavan laitteiston herkkyyden parantamiseksi.

Tässä työssä demonstroitiin fotoakustista Fourier-muunnosspektroskopiaa käyttämällä valonlähteinä superjatkumoa ja taajuuskampaa erillisissä mittalaitteistoissa. Superjatkumo ja taajuuskampa ovat valonlähteitä, joissa yhdistyvät laajakaistaisuus, kirkkaus ja korkea paikkakoherenssi. Superjatkumolla mitattiin vesihöyryn ja metaanin rotaatio-vibraatiovyöt aallonpituuksilla $1,9\ \mu\text{m}$ ja $3,3\ \mu\text{m}$ käyttäen eri superjatkumoa kullekin aineelle. Vertailun vuoksi kyseiset spektrit mitattiin samalla laitteella myös infrapunasäteilijää käyttäen. Taajuuskammalla mitattiin vastaava metaanin absorptiospektri $3,3\ \mu\text{m}$:n aallonpituudella.

Superjatkumoilla saavutettiin 19- ja 74-kertaiset signaalin intensiteetit metaanille ja vesihöyrylle verrattuna infrapunasäteilijään. Vesihöyryn ja metaanin havaintorajoiksi (3σ , 50 s) saatiin 157 ppm ja 1,4 ppm, jotka olivat järjestyksessä 14 ja 1,8 kertaa pienempiä verrattuna infrapunasäteilijällä saavutettuihin arvoihin. Taajuuskammalla puolestaan saavutettiin metaanin havaintoraja 2,4 ppm (3σ , 200 s) erittäin hyvällä resoluutiolla $0,033\ \text{cm}^{-1}$ suuremman interferometrin ansiosta. Laitteisto mahdollistaa siten korkean selektiivisyyden, vaikka superjatkumolaitteistossa käytetty resoluutio $1\ \text{cm}^{-1}$ onkin useissa sovelluskohteissa riittävä yhdistettynä kompaktiin laitteistoon.

Molemmilla laitteistoilla saavutettiin herkkä ja selektiivinen monikomponenttikaasuanalyysi pienen tilavuuden näytteistä. Superjatkumolaitteiston herkkyyttä heikensi pääasiassa superjatkumon epästabiilius ja taajuuskampalaitteistossa mittauksen hyvä resoluutio. Työssä esitetyllä tekniikalla on potentiaalia parantua valonlähteiden kehittyessä ja lähteiden ominaisuuksia paremmin hyödyntämällä. Esimerkiksi superjatkumon ja taajuuskamman korkea paikkakoherenssi mahdollistaa moniläpäisykammion tehokkaan käytön tulevaisuudessa sekä resoluution kasvattamisen pienikokoisella interferometrillä. Laajakaistaiselle ja herkälle mittalaitteistolle on sovelluskohteita muun muassa teollisuuden päästökontrolloinnissa, rajavalvonnassa sekä ilmakehä- ja huoneilma-analyysissä.

ABSTRACT

TOMMI MIKKONEN: Fourier transform photoacoustic spectroscopy with broadband light sources

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 69 pages

December 2018

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Associate Professor Juha Toivonen

Keywords: photoacoustic spectroscopy, Fourier transform spectroscopy, supercontinuum, frequency comb

In contrast to conventional absorption spectroscopy methods, photoacoustic spectroscopy (PAS) measures the absorbed light power directly due to modulated thermal relaxation and the formation of acoustic waves. This makes PAS highly sensitive and enables small sample volumes. These properties can be combined to broadband multicomponent gas analysis using Fourier transform (FT) spectroscopy. In the infrared region, broadband light sources are mainly infrared radiators, which usually suffer from low spectral intensity. Using an optically read cantilever as a pressure transducer, photoacoustic signal is linearly proportional to the light source power over a wide range. This introduces a simple way of increasing the sensitivity of the system using more intense light sources.

In this thesis, FT-PAS using supercontinuum and frequency comb light sources was demonstrated. Supercontinuum and frequency comb are bright and broadband sources with high spatial coherence. Two setups were used, one for each light source. Using different supercontinuum for each gas, the rovibrational bands of water vapor and methane were measured at $1.9\ \mu\text{m}$ and $3.3\ \mu\text{m}$, respectively. For comparison, the same spectra were also measured with a conventional infrared radiator using the same device. The frequency comb was used to measure the corresponding methane band at $3.3\ \mu\text{m}$ wavelength.

Significant, 19- to 74-fold increase of the signal intensity was achieved for the water vapor and methane measurements using supercontinua as compared to the infrared radiator. Detection limits (3σ , 50 s) for water vapor and methane were 157 ppm and 1.4 ppm, which were 14 and 1.8 times smaller than the achieved limits using the infrared source. Using frequency comb, a detection limit of 2.4 ppm (3σ , 200 s) was achieved with an extremely high resolution $0.033\ \text{cm}^{-1}$ due to longer interferometer, thus enabling very high selectivity. However, the resolution $1\ \text{cm}^{-1}$ used in the supercontinuum setup is already sufficient in many applications together with a compact and simple device.

Sensitive and selective multicomponent gas analysis was achieved using a small sample volume with both light sources. The sensitivity of the supercontinuum setup was mainly decreased by the supercontinuum instability. In the frequency comb setup, high resolution was the main factor increasing the noise. Supercontinuum and frequency comb have developmental potential in their performance, which may open up possibilities for this technique. High spatial coherence of the light sources would enable an effective use of a multi-pass cell and a compact high resolution interferometer in future devices. Broadband and sensitive measurement device has applications for example in industrial gas monitoring, border control and air-quality monitoring.

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Fotoniikan laboratoriossa Soveltavan optiikan tutkimusryhmässä vuosien 2017 ja 2018 aikana. Työn toisen osan mittaukset suoritettiin Uumajan yliopiston Fysiikan laitoksessa.

Kiitän apulaisprofessori Juha Toivosta työni ohjaamisesta ja tarkastamisesta sekä alkujaan mielenkiintoisen tutkimusaiheen tarjoamisesta. Erityisen kiitoksen ansaitsevat myös apulaisprofessori Alexandra Foltynowicz ja tohtori Ibrahim Sadiek, joita ilman työtä ei olisi ollut mahdollista kokonaisuudessaan toteuttaa. Professori Goëry Gentyä haluan kiittää superjatkumovalonlähteen järjestämisestä. Edelleen kiitän tohtori Caroline Amiotia, DI Antti Aaltoa ja DI Kim Patokoskea mittalaitteeseen liittyvästä avusta.

Viimeisenä haluan kiittää vanhempiani tuesta opintojeni aikana sekä tyttöystävääni Emiliaa, elämäni kirkkainta valonlähdeä.

Tampereella 20.12.2018

Tommi Mikkonen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	FOTOAKUSTINEN SPEKTROSKOPIA.....	4
2.1	Energiatilojen kvantittuminen.....	4
2.2	Valon ja aineen vuorovaikutus	6
2.3	Fourier-muunnosspektroskopia.....	10
2.4	Fotoakustinen ilmiö	13
2.5	Valonlähteet ja modulointi fotoakustiikassa	16
2.6	Mikrofonit fotoakustiikassa	19
3.	SUPERJATKUMO JA TAAJUUSKAMPA	21
3.1	Epälineaarinen optiikka	21
3.2	Superjatkumon muodostuminen	25
3.3	Taajuuskampa.....	29
4.	MITTALAITTEISTOT JA NIIDEN TOIMINTA.....	33
4.1	Laajakaistaisen fotoakustiikan mittausperiaate.....	33
4.2	Akustisten aaltojen havaitseminen läppämikrofonilla	35
4.3	Superjatkumon muodostus ja karakterisointi.....	37
4.4	Fotoakustinen laitteisto superjatkumolla	39
4.5	Fotoakustinen laitteisto taajuuskammalla	40
5.	MITTAUSTULOKSET JA ANALYSOINTI.....	45
5.1	Kohinan karakterisointi ja mittaus yksivärisellä laserilla	45
5.2	Fotoakustiset spektrit superjatkumolla	47
5.3	Fotoakustiset spektrit taajuuskammalla	55
6.	YHTEENVETO.....	60
	LÄHTEET.....	63

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CEPAS	läppämikrofonitehosteinen fotoakustinen spektroskopia (Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy)
CFO	poikkeamataajuus (Carrier Frequency Offset)
CMOS	komplementtimetallioksidipuolijohde (Complementary Metal Oxide Semiconductor)
DFG	erotustaajuuden muodostus (Difference Frequency Generation)
DSF	dispersiosirretty kuitu (Dispersion-Shifted Fiber)
EMFi	sähkömekaaninen kalvo (Electromechanical Film)
FFT	nopea Fourier-muunnos (Fast Fourier Transform)
FTIR	Fourier-muunnos infrapuna (Fourier Transform Infrared)
FTS	Fourier-muunnospektroskopia (Fourier Transform Spectroscopy)
FWM	neliaaltosekoitus (Four Wave Mixing)
GVD	vaihenopeusdispersio (Group Velocity Dispersion)
HITRAN	molekyylispektritietokanta (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database)
LAS	laserabsorptiospektroskopia (Laser Absorption Spectroscopy)
OPO	optinen parametrinen oskillaattori (Optical Parametric Oscillator)
PAS	fotoakustinen spektroskopia (Photoacoustic Spectroscopy)
PCF	fotonikidekuitu (Photonic Crystal Fiber)
ppm	miljoonasosa (parts per million)
ppt	biljoonasosa (parts per trillion)
QCL	kvanttikaskadilaser (Quantum Cascade Laser)
QEPAS	kvartsimikrofonitehosteinen fotoakustinen spektroskopia (Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy)
SCG	superjatkumon muodostuminen (Supercontinuum Generation)
SFG	summataajuuden muodostus (Sum Frequency Generation)
SHG	taajuudenkahdennus (Second Harmonic Generation)
SNR	signaali-kohinasuhde (Signal-to-Noise Ratio)
SPM	itseisvaihemodulaatio (Self Phase Modulation)
SRS	stimuloitu Raman-sironta (Stimulated Raman Scattering)
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compound)
XPM	ristivaihemodulaatio (Cross Phase Modulation)
ZDW	nolladispersioaallonpituus (Zero Dispersion Wavelength)
α	absorptiokerroin
B	rotaatiovakio
β	etenemisvakio
β_2	ryhmänopeusdispersio
D	keskipakoinen vääristymävakio
δ_{max}	maksimisiirtymä
ΔE	energiatilojen erotus
Δp	paineen muutos
$\Delta \varphi$	vaihe-ero
Δt	kierrosaika
ΔT	lämpötilan muutos
$\Delta \nu$	taajuuden epätarkkuus
$\Delta \tilde{\nu}$	resoluutio
ΔW	absorboitunut säteilyenergia

E_i	tilan i energia
$E(t)$	sähkökenttä
f	vapausasteiden lukumäärä
f_o	poikkeamataajuus
f_r	toistotaajuus
$f(t)$	signaali aikatasossa
$F(\nu)$	signaali taajuustasossa
g_i	tilan i degeneraatioaste
γ	epälineaarinen vakio
I	näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti
I_0	säteilyn alkuperäinen intensiteetti
J	rotaatiokvanttiluku
L	näytteen optinen pituus
L_{fiss}	fissiomatka
μ	reduoitu massa
n	elektroninen pääkvanttiluku
n_r	taitekerroin
N	kokonaispopulaatio tai solitonin aste
N_i	populaatio tilalla i
η_{nr}	ei-radiatiivisen purkautumisen kvanttihyötysuhde
P_0	pulssin huipputeho
$P(t)$	polarisaatio
r_0	tasapainoetäisyys
S	fotoakustinen signaali
S_m	mikrofonin herkkyys
σ_{ik}	absorptiovaikutusala
T_0	pulssin ajallinen kesto
τ_{nr}	viritystilan ei-säteilevän purkautumisen elinaika
τ_r	viritystilan säteilevän purkautumisen elinaika
ν	vibraatiokvanttiluku
V	tilavuus
ν	fotonin taajuus
$\tilde{\nu}$	aaltoluku
ω	kulmataajuus
$\chi^{(n)}$	n :nnen asteen susceptibiliteetti

1. JOHDANTO

Spektroskopia on yleiskäsite kokeellisille menetelmille, joilla tutkitaan valon ja aineen vuorovaikutusta aallonpituuden funktiona [1]. Yleisimpiä käyttökohteita spektroskopisille tekniikoille ovat aineiden tunnistus sekä pitoisuuksien määrittäminen. Erityisesti kaasumaisten aineiden analysoinnille on lukuisia sovelluskohteita esimerkiksi ilmakehän tutkimuksessa, teollisuuden päästöjen kontrolloinnissa sekä turvallisuusalalla [2–5]. Ideaalisen kaasuanalyysilaitteiston tärkeimpiä vaatimuksia ovat [6]

1. Hyvä herkkyys, havaintoraja miljoonasosan ja biljoonasosan välillä.
2. Hyvä spektrinen erottelukyky eli korkea selektiivisyys.
3. Laaja toiminta-alue eli kyky mitata sekä pieniä että suuria pitoisuuksia.
4. Laajakaistaisuus eli kyky monikomponenttianalyysiin.
5. Lyhyt mittausaika eli kyky reaaliaikaiseen mittaukseen.
6. Kompakti laitteisto, jonka toimintaan ulkoiset häiriöt eivät vaikuta.

Käytännössä laitteiston vaatimukset riippuvat sovelluskohteesta, joita varten on kehitetty erilaisia mittaustekniikoita. Tyypillinen kaasuanalyysimenetelmä on laserabsorptiospektroskopia (Laser Absorption Spectroscopy, LAS), jossa mitataan valon intensiteettiä ennen ja jälkeen näytteen. Intensiteettien suhde eli absorboituvan valon määrä on verrannollinen aineen pitoisuuteen Beer-Lambertin lain mukaisesti. Säädettyjen kapeakaistaisen lasereiden avulla voidaan koko säteilyteho kohdistaa yksittäiselle absorptioviivalle, minkä ansiosta menetelmä on äärimmäisen herkkä ja selektiivinen. Herkkyttä voidaan edelleen parantaa absorptiomatkaa kasvattamalla esimerkiksi monilämpöisykammioilla tai kaviteetillä. LAS-menetelmän huonona puolenä on se, että monikomponenttianalyysin vaatiman laajakaistaisen spektrin määrittäminen vaatii mittauksen toistamisen erikseen jokaisella aallonpituudella.

Fourier-muunnosspektroskopiassa (Fourier Transform Spectroscopy, FTS) laajakaistaisen valon kaikki aallonpituudet mitataan samanaikaisesti. Hilamonokromaattorin käyttöön tai LAS-menetelmään verrattuna tekniikka nopeuttaa mittausta huomattavasti. Valonlähteenä käytetään usein infrapunasäteilijää eli hehkuva kappale, jonka spektrinen kaista on hyvin leveä. Infrapunalähteen avulla voidaan mitata molekyylien voimakkaita normaali-vibraatiomuotoja keski-infrapuna-alueella, mikä osittain kompensoi valonlähteen heikkoa spektristä säteilytehoa. Tekniikka yhdistää laajakaistaisuuden, korkean selektiivisyyden ja lyhyen mittausajan, minkä vuoksi Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (Fourier Transform Infrared, FTIR) on hyvin yleisesti käytössä. Esimerkiksi suomalainen yritys Gasmet Technologies Oy on kaupallistanut FTIR-spektrometrin, jonka herkkyttä on parannettu monilämpöisykammioilla [7].

Yksi kaasuanalyysiin käytettävistä menetelmistä on fotoakustinen spektroskopia (Photoacoustic Spectroscopy, PAS). Se eroaa muista absorptiospektroskopian tekniikoista, sillä valon intensiteettien suhteiden sijasta fotoakustiikassa mitataan suoraan kohdeaineeseen absorboituneen säteilyn määrää. Menetelmä perustuu siihen, että absorboitunut valo siirtyy termisen purkautumisen kautta näytteen lämmöksi. Suljetussa tilavuudessa lämpötilan kasvu aiheuttaa edelleen paineen kasvun. Moduloimalla säteilyä saadaan aikaiseksi paineaalto, jota voidaan mitata mikrofonilla. Mitatun akustisen aallon voimakkuus on verrannollinen näytteen pitoisuuteen.

Fotoakustinen ilmiö havaittiin ja selitettiin ensimmäisen kerran jo vuonna 1880 [8, 9], kun Alexander Bell havaitsi moduloidun Auringon säteilyn aiheuttavan ääniaaltoja osuessaan ohuisiin levyihin. Ilmiö jäi ilman käyttökohdetta vuosikymmeniksi, kunnes vuonna 1938 Viegerov suoritti ensimmäisen fotoakustisen spektroskopian kaasumittauksen. Kiinnostus fotoakustiikkaan alkoi todella laajentua kuitenkin vasta 1960-luvun loppupuolella laserin keksimisen myötä. Tutkimuksen painopiste on tästä lähtien ollut vahvasti linkittynyt valonlähteiden, erityisesti lasereiden kehitykseen. Paineantureiden kehitys eteni erityisesti 2000-luvun alkupuolella, jolloin raportoidut läppä- ja kvartsimikrofonit ovat pitkälti korvaamassa perinteistä kapasitiivista mikrofonia ja parantamassa huomattavasti fotoakustisen spektroskopian herkkyyttä. [10]

Fotoakustisen spektroskopian etuja ovat sen luontainen herkkyys yhdistettynä pieneen näytetilavuuteen. Lisäksi paineanturin toiminta ei riipu säteilyn aallonpituudesta. Tämä on erittäin suuri etu verrattuna perinteiseen absorptiospektroskopiaan, jossa edullisten ja herkkien valoilmamaisimien saatavuus keski-infrapuna-aallonpituuksilla on usein laitteistojen rajoittava tekijä. Toisaalta fotoakustiikka on herkkänä menetelmänä alttiimpi ulkoisille häiriöille. Yhdistettynä Fourier-muunnosspektroskopian kanssa, fotoakustiikalla saavutetaan samat edut kuin perinteisellä FTIR-laitteistolla, mutta herkkyys on parempi.

Viime vuosien aikana spektroskopiassa ovat yleistyneet valonlähteet, joissa yhdistyvät lasereiden kirkkaus ja korkea paikkakoherenssi sekä infrapunalähteiden laajakaistaisuus. Ainutlaatuiset ominaisuudet mahdollistavat esimerkiksi laajakaistaisen valon yksinkertaisemman moniläpäisytoτεutuksen ja jopa kytkemisen kaviteettiin [11, 12]. Erityisesti fotoakustisessa spektroskopiassa, läppämikrofonia käyttäen, infrapunasäteilijää suurempi spektrinen teho on etu, sillä fotoakustinen signaali riippuu lineaarisesti valonlähteen tehosta laajalla alueella.

Superjatkumo ja taajuuskampa ovat edellä kuvatun kaltaisia kirkkaita ja laajakaistaisia valonlähteitä. Superjatkumo muodostuu, kun intensiivinen optinen pulssi levenee spektrisesti epälineaarisessa väliaineessa. Superjatkumon muodostuminen raportoitiin ensimmäistä kertaa vuonna 1970, jonka jälkeen se on ollut intensiivisen tutkimuksen kohteena [13]. Taajuuskampa puolestaan koostuu tasaisin välityksin sijaitsevista taajuuskomponenteista. Muotolukitun laserin käyttö taajuuskampana ja sen sovellettavuus metrologiassa esiteltiin vuonna 1998, minkä jälkeen on raportoitu lukuisia taajuuskamman muodostustapoja [14]. Sekä superjatkumo- että taajuuskampavalonlähteissä etuna on kirkkauden ja laajakais-

taisuuden lisäksi se, että nykyisillä tekniikoilla näitä ominaisuuksia voidaan räätälöidä halutulle aallonpituusalueelle ultraviolettista infrapunaan.

Superjatkumon ja taajuuskamman käyttöä on demonstroitu muun muassa suoraan absorptiospektroskopiaan [15,16], Fourier-muunnosspektroskopiaan [17,18] sekä keski-infrapuna-alueella kavitteettitehosteiseen spektroskopiaan [11, 12]. Fotoakustisessa spektroskopiassa superjatkumolähdettä on käytetty näkyvän valon alueella ja lähi-infrapuna-alueella [19,20]. Molemmissa tutkimuksissa mittalaitteisto ei kuitenkaan ollut ideaali herkkään ja selektiiviseen monikomponenttikaasuanalyysiin. Taajuuskampaa ei tietävästi ole käytetty ennen fotoakustisessa spektroskopiassa.

Tämän työn tavoitteena on demonstroida kokeellisesti herkkää ja selektiivistä monikomponenttikaasuanalyysilaitteistoa. Tavoitteeseen pyritään mittaustekniikalla, joka yhdistää fotoakustista ja Fourier-muunnosspektroskopiaa. Luvussa 2 perehdytään spektroskopian fysikaalisen perustan kautta absorptiospektroskopiaan painottaen työssä käytettävää menetelmää. Valonlähteinä ovat keski-infrapuna-aallonpituuksien superjatkumo ja taajuuskampa, joiden toimintaa käsitellään epälineaarisen optiikan kautta luvussa 3. Molemmille valonlähteille käytetään omaa mittalaitteistoa, joissa ideaalisen kaasuanalyysilaitteiston ominaisuudet painottuvat hieman eri tavoin. Mittalaitteistojen toiminta selitetään luvussa 4, jonka jälkeen käydään läpi mittaustulokset sekä niiden analysointi (luku 5). Viimeisessä luvussa 6 on yhteenveto työn tärkeimmistä havainnoista sekä tavoitteen saavuttamisesta.

2. FOTOAKUSTINEN SPEKTROSKOPIA

2.1 Energiatilojen kvantittuminen

Nykyisen käsityksen mukaan aine koostuu pohjimmiltaan leptoneista ja kvarkeista [21]. Usein kuitenkin rajoitetaan materiaalin käsittely kvarkeista koostuviin protoneihin ja neutroneihin sekä elektroneihin (leptoni), jotka yhdessä muodostavat atomeja. Atomissa elektronit kiertävät protoneista ja neutroneista muodostunutta ydintä. Elektronin kiertäminen ytimen ympärillä ei kuitenkaan ole vapaata, vaan sillä on tietyt mahdolliset kiertoradat, niin kutsutut orbitaalit, joilla sen liikkuminen on stationaarista. Todellisuudessa orbitaalit kuvaavat avaruudellista aluetta, jossa elektroni todennäköisesti on. [1] Jos jätetään tämä epävarmuus huomiotta, elektronin aaltoluonteen kautta voidaan ajatella, että stationaarisilla radoilla elektroni muodostaa seisovan aallon ytimen ympärille. Seisova aalto voi muodostua vain tietyillä kiertoradoilla, ja elektronin potentiaalienergia riippuu tästä radasta. Tämä johtaa elektronin energiatilojen kvantittumiseen.

Elektronin kiertoradat ja siten myös niiden energiatilat riippuvat atomista eli ytimen koostumuksesta ja muista elektroneista. Tämän johdosta jokaisella atomilla on yksilölliset elektroniset energiatilat, joiden avulla atomien tunnistus on mahdollista muun muassa elektronispektroskopiaa käyttäen. Esimerkiksi yksinkertaisimman atomin vedyn energiatilat saadaan yhtälöstä

$$E = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad (2.1)$$

jossa μ on elektronin ja protonin redusoitu massa, e on alkeisvaraus, h on Planckin vakio ja ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys. Elektronisen tilan pääkvanttiluku n kuvastaa sitä, kuinka moninkertainen kiertoradan pituus on elektronin aallonpituuteen verrattuna. [1]

Atomit voivat vuorovaikuttaa toistensa kanssa ja muodostaa molekyylejä tai kiteen. Tällöin sähköinen voima pitää atomeja tai ioneja koossa, mutta tämä sidos voi venyä ja kiertyä rikkoutumatta. Sidosta voidaan ajatella värähtelevänä jousena, jota yksinkertaistettuna kuvataan harmonisena värähtelijänä. Harmonisen värähtelijän energiatilat ovat kvantittuneet yhtälön

$$E_{vib} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

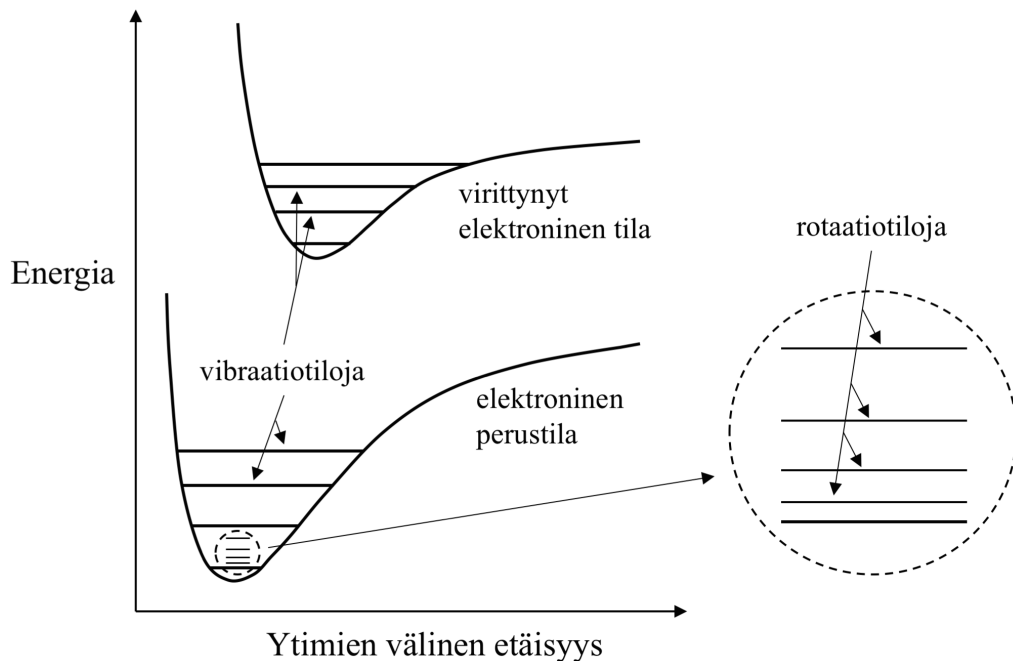
mukaisesti [21]. Yhtälössä ν on atomien välisestä voimasta riippuvainen, molekyylille ominainen klassinen värähtelytaajuus ja v on vibraatiokvanttiluku.

Kaasumaisessa olomuodossa molekyylit voivat värähtelyn lisäksi myös pyöriä, josta aiheutuva liikemäärämomentti on myös kvantittunut. Näin saadaan vastaavasti approksimaatio rotaatiotiloille kaksiatomisessa molekyylissä

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} J(J+1) = hcBJ(J+1), \quad (2.3)$$

jossa r on ydinten välimatka, J on rotaatiokvanttiluku ja B on rotaatiovakio. Rotaatiokvanttiluku kuvaa molekyylin kokonaisliikemäärämomenttia, joka usein koostuu pääasiassa pyörimisliikemäärämomentista [1]. Kaasumaisessa olomuodossa atomeilla on siis yksilölliset elektroniset energiatilat ja molekyyleillä lisäksi vibraatio- ja rotaatiotilat. Nesteessä ja kiinteässä aineessa molekyyliden pyöriminen vapaasti on mahdotonta, joten rotaatiotilat häviävät. Tästä lähtien työssä käsitellään aineita kaasumaisessa olomuodossa.

Molekyyliden elektronista energiatilaa voidaan kuvata potentiaaliokuopalla, koska molekyylissä vaikuttavat sekä ytimien välinen repulsio että Coulombin sähköinen vetovoima. Jokainen elektroninen tila sisältää vibraatiotiloja ja jokaisella vibraatiotilalla on lisäksi rotaatiotiloja. Kaksiatomisen molekyylin energiatiloja on havainnollistettu kuvassa 2.1. Kuten kuvasta nähdään, elektronisten tilojen väliset energiaerot ovat suurimmat, tyypillisesti muutamia elektronivolteja. Vibraatiotilojen väliset energiaerot ovat puolestaan noin kolme kertaluokkaa ja rotaatiotilojen edelleen likimain kolme kertaluokkaa pienempiä. [1,21]



Kuva 2.1. Kaksiatomisen molekyylin erityyppiset energiatilat. Elektronista tilaa kuvaa potentiaalikäyrä, joka sisältää vibraatio- ja rotaatiotiloja. Kuvassa näytetään vain elektronisen ja vibraatioperustilan sisältävät rotaatiotilat, mutta todellisuudessa jokaisella vibraatiotilalla on myös rotaatiotiloja. Huomaa, että kuvassa energiatilojen väliset erot suhteessa toisiinsa ovat liioiteltuja eivätkä vastaa todellisuutta.

Kaasumaisen molekyylin energiatila määritellään siis kolmen kvanttiluvun n , v ja J avulla. Molekyylin saadessa energiaa ympäristöstä se voi virittyä uudelle energiatilalle, mikä käytännössä voi tarkoittaa kaikkien kvanttilukujen muuttumista. Rotaatio-vibraatiosiiirtymässä vibraatiotilan muutoksen yhteydessä myös rotaatiotila muuttuu. Vibraatiotila voi vaihtua vapaasti, mutta rotaatiotilan siirtymässä täytyy toteutua valintasääntö $\Delta J = \pm 1$. Tietyillä molekyyleillä myös puhdas vibraatiosiiirtymä $\Delta J = 0$ on kuitenkin sallittu. Puhdasta vibraatiosiiirtymää kutsutaan Q-haaraksi ja rotaatiotilan muutoksen sisältäviä siirtymiä R-haaraksi ($\Delta J = +1$) ja P-haaraksi ($\Delta J = -1$). Esimerkiksi lineaarisen, kaksiatomisen molekyylin rotaatio-vibraatioenergiatilat ovat kaasumaisessa olomuodossa yhtälöiden 2.2 ja 2.3 mukaisesti

$$E_{v,J} = E_{vib} + E_{rot} = hc\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcBJ(J+1) + hcDJ^2(J+1)^2, \quad (2.4)$$

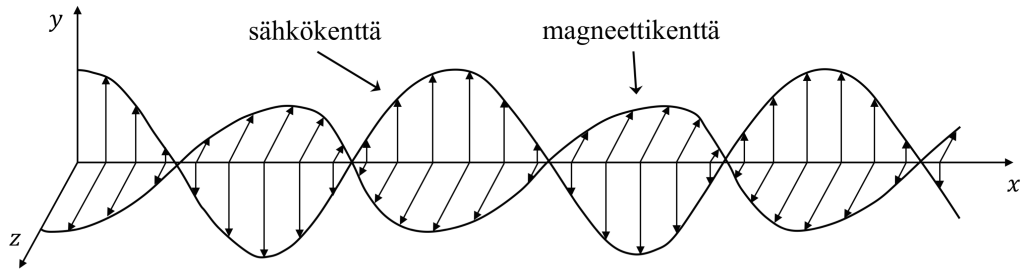
jossa vakio D on lisätty rotaatioenergiaan korjaamaan pyörimisnopeuden kasvun aiheuttamaa vääristymää sidoksen pituudessa. [22]

Molekyyli-spektroskopiassa vibraatio-rotaatiotilat ovat erittäin merkittävässä asemassa, sillä ne sisältävät paljon informaatioita sekä itse molekyylistä että sen ympäristöstä, kuten lämpötilasta ja paineesta. Muun muassa aineiden tunnistaminen on siis mahdollista, jos päästään jollain tavoin käsiksi tietoon näistä yksilöllisistä energiatiloista. Energiatilojen tutkiminen on mahdollista esimerkiksi hallitsemalla atomin tai molekyylin viritys- ja purkautumisprosesseja valon avulla.

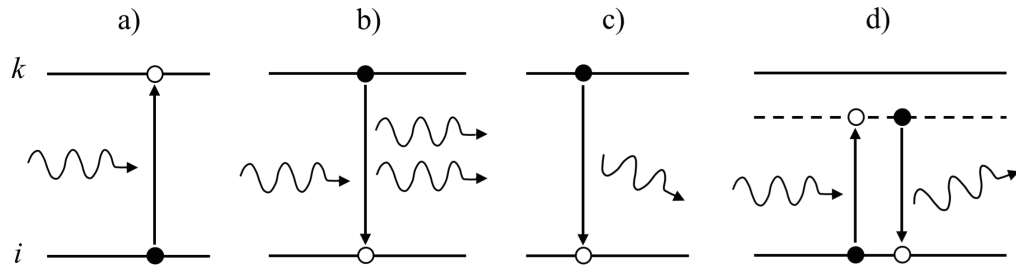
2.2 Valon ja aineen vuorovaikutus

Valo on sähkömagneettista säteilyä, joka etenee tyhjiössä nopeudella $c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m/s ja väliaineessa (taitekerroin n_r) nopeudella $c = c_0/n_r$. Valolla on kaikkien hiukkasten tavoin sekä hiukkas- että aaltoluonne, mitä kutsutaan aaltohiukkasdualismiksi. Sähkömagneettisen säteilyn pienin energiapaketti eli kvantti on fotoni, joista valon voidaan ajatella koostuvan. Fotoni kuvastaa siten valon hiukkasluonnetta ja sen energia saadaan taajuuden ν avulla yhtälöstä $E = h\nu$. Fotonin taajuus saa merkityksen valon aaltoluonteesta, jossa valon ajatellaan koostuvan tietyllä taajuudella värähtelevistä, toisiinsa kytkettyneistä sähkö- ja magneettikentästä. Tätä sähkömagneettista aaltoa on havainnollistettu kuvassa 2.2, jossa sähkökenttä ja magneettikenttä värähtelevät kohtisuoraan sekä toisiinsa että valon kulkusuuntaan x nähden. Valon nopeus yhdistää säteilyn aallonpituuden λ sen taajuuteen yhtälöllä $\lambda = c/\nu$. [23]

Aineen ja valon vuorovaikutusta voidaan yksinkertaistettuna kuvata systeemillä, jossa on vain kaksi energiatilaa. Tilat ovat edellä kuvattujen energiatilojen tapaan stationaarisia ja voivat olla joko rotaatio-, vibraatio- tai elektronisia tiloja. Kun perustilaa ja viritystilaa merkitään kirjaimilla i ja k , energiatilojen väliseksi erotukseksi saadaan $\Delta E = E_k - E_i$.



Kuva 2.2. Sähkömagneettinen aalto, joka etenee x-akselin suuntaan ja jolla on y-suuntainen sähkökenttäkomponentti sekä z-suuntainen magneettikenttäkomponentti.



Kuva 2.3. Valon ja materiaalin vuorovaikutustavat perustilan i ja virittyneen tilan k välillä. a) Absorptiossa fotoni virittää aineen korkeammalle energiatilalle. b) Stimuloidussa emissiossa fotoni purkaa virityksen ja identtinen fotoni emittoituu. c) Spontaanissa emissiossa viritystila purkautuu itsestään ja fotoni emittoituu satunnaiseen suuntaan. d) Sironnassa materiaali virittyy virtuaaliselle tilalle, josta se välittömästi emittoi fotonin uuteen suuntaan.

Energiatilojen ja valon väliset vuorovaikutukset tässä mallissa ovat absorptio, stimuloitu emissio, spontaani emissio ja sironta, jotka on esitetty kuvassa 2.3.

Säteilytetään kahden energiatilan ainetta fotoneilla, joiden energia vastaa energiatilojen erotusta eli $\Delta E = h\nu$. Tällöin materiaali voi vastaanottaa fotonin energian ja virittyä korkeammalle energiatilalle. Kyseistä prosessia kutsutaan absorptioksi. Viritystila voi tässä mallissa purkautua kahdella eri mekanismilla. Stimuloidussa emissiossa aineeseen saapuva fotoni (energia edelleen ΔE) stimuloi viritystilan purkautumisen perustilalleen. Samalla vapautuu ΔE :n verran energiaa, joka poistuu materiaalista fotonina. Emittoituneella fotonilla on sama taajuus, vaihe ja suunta kuin purkautumisen aiheuttaneella fotonilla. Toinen purkautumistapa, spontaani emissio, ei puolestaan vaadi fotonia prosessin käynnistämiseksi, vaan virittynyt aine palaa itsestään perustilalle emittoiden samalla fotonin satunnaiseen suuntaan. Sironnassa säteilyttävien fotonien energia on eri kuin ΔE . Tällöin fotonin ajatellaan aiheuttavan virityksen virtuaaliselle tilalle, josta materiaali palaa välittömästi takaisin perustilalleen emittoiden fotonin alkuperäisellä taajuudella, mutta satunnaiseen suuntaan. [1, 21]

Edellä kuvatut vuorovaikutukset eivät todellisuudessa ole yhtä yksinkertaisia kuin kuvassa 2.3 on esitetty. Prosessien syvällisempi käsittely vaatii valon ja aineen sähkömagneettisten vuorovaikutusten käsittelyä. Sironnassa valon värähtelevä sähkömagneettinen kenttä

saa atomin elektronipilven oskilloimaan, mutta valon energian ollessa riittämätön tai liian suuri viritykseen, atomi pysyy perustilallaan [23]. Elektronipilvi värähtelee suhteessa positiiviseen ytimeen eli muodostuu oskilloiva sähköinen dipoli, joka lähettää säteilyä alkuperäisen valon taajuudella. Absorptiossa valon energia riittää virittämään atomin tai molekyylin. Esimerkiksi elektronisen tilan viritys tapahtuu vastaavalla mekanismilla kuin sironta, mutta fotonin energia jää aineeseen pääasiassa elektronin liike- ja potentiaalienergiaksi. Vibraatio- ja rotaatiotilojen virittämiseksi kyseisen vibraatio- tai rotaatiomuodon täytyy muuttaa värähdellessään molekyylin dipolimomenttia, jotta molekyyli voi vastata valon sähkömagneettiseen värähtelyyn [1]. Vuorovaikutus sähkömagneettisen kentän kanssa vaatii siis atomilta tai molekyyliltä aina dipolimomentin muutoksen.

Todellisessa materiaalissa energiatiloja on merkittävästi enemmän kuin kaksi, mutta virityksen ja purkautumisen periaatteet ovat samat. Nyt purkautumiselle on kuitenkin spontaanin ja stimuloidun emission lisäksi kolmas merkittävä purkautumiskanava. Ei-säteilevä purkautuminen tarkoittaa pääasiassa termistä purkautumista, jossa virittynyt molekyyli luovuttaa törmäilemällä energiaa muille molekyyleille. Virittyneen molekyylin ympäristön lämpötila siis nousee, mistä johtuu mekanismin nimitys. Jokaisella purkautumisprosessilla on elinaika, joka kuvaa systeemin viettämää aikaa viritystilalla ennen kyseisen purkautumisen tapahtumista. Kvanttihyötysuhde kertoo yksittäisen purkautumiskanavan osuuden kaikista prosesseista [1]. Esimerkiksi ei-säteilevän purkautumisen kvanttihyötysuhde on

$$\eta_{nr} = \frac{1/\tau_{nr}}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_{nr}}, \quad (2.5)$$

jossa τ_r ja τ_{nr} ovat säteilevän ja ei-säteilevän purkautumisen elinajat. Purkautumisprosessin elinaika riippuu muun muassa aineen olomuodosta ja virittävän säteilyn taajuudesta.

Aineen energiatilan muutokseen (viritys/purkautuminen) voi tiettyjen valintasääntöjen rajoissa osallistua sekä rotaatio-, vibraatio- että elektronisia tiloja. Spektroskopiassa erityisen mielenkiintoinen ja merkittävä osa-alue on kaasumaisten molekyylien tutkiminen, koska tällöin molekyyleillä esiintyvät kaikki kolme energiatilatyyppeä. Säteilyttämällä materiaalia laajakaistaisella valonlähteellä, vastaanotetussa valossa nähdään energiatilojen siirtymien kohdalla absorptiosta johtuvia intensiteetin heikentymiä. Tämä on absorptiospektroskopian periaate ja kuvatus mittauksen tulosta kutsutaan spektriä. Elektroniset siirtymät sijaitsevat tyypillisesti ultraviolettialueella tai näkyvän valon alueella, vibraatiosiirtymät infrapuna-alueella ja rotaatiosiirtymät mikroaaltoalueella.

Säteilyn intensiteetin heikentymistä väliaineessa kuvaa Beer-Lambertin laki

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)L}, \quad (2.6)$$

jossa $I_0(\nu)$ ja $I(\nu)$ ovat valon intensiteetit taajuudella ν ennen ja jälkeen L pituisen näytteen ja $\alpha(\nu)$ on absorptiokerroin taajuudella ν [1]. Etenkin kaasumaisilla aineilla absorptio

on usein heikkoa eli $\alpha(\nu)L \ll 1$, jolloin eksponenttilauseketta voidaan arvoida Taylorin sarjan kahdella ensimmäisellä termillä.

$$I(\nu) \approx I_0(\nu) [1 - \alpha(\nu)L] \quad (2.7)$$

Tällöin saadaan yksinkertainen lauseke suhteelliselle absorptiolle

$$\frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} \approx \alpha(\nu)L, \quad (2.8)$$

jota kutsutaan myös optiseksi paksuudeksi. Mittaustekniikan herkkyys on tyypillistä esittää pienimpänä havaittavana optisena paksuutena, joka siis kuvastaa pienintä havaittavaa suhteellista absorptiota. Absorptiokerroin kuvaa systeemin kykyä absorboida valoa ja sille voidaan kirjoittaa yhtälö

$$\alpha(\nu) = \left(N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_{ik}, \quad (2.9)$$

jossa N_i ja N_k ovat populaatiot energiatiloilla E_i ja E_k , g_i ja g_k ovat kyseisten tilojen degeneraatioasteet ja σ_{ik} molekyylin ominainen absorptiovaikutusala siirtymälle $E_i \rightarrow E_k$. [24]

Suorassa absorptiomittauksessa valon absorptiota näytteeseen mitataan valon intensiteetin heikentymisen avulla aallonpituus kerrallaan, jolloin saadaan muodostettua aineen absorptiospektri valonlähteen aallonpituusalueella. Menetelmä vaatii aallonpituutta kohden aina kaksi mittausta, ennen ja jälkeen näytteen. Laajakaistaisen spektrin muodostamiseksi tarvitaan joko säädettävä kapeakaistainen valonlähde tai laajakaistaisen valonlähteen tapauksessa aallonpituuksia erotteleva elementti, kuten hila tai prisma. Käytetyn elementin aallonpituuserottelevuus määrittää mittauksella saavutettavan resoluution.

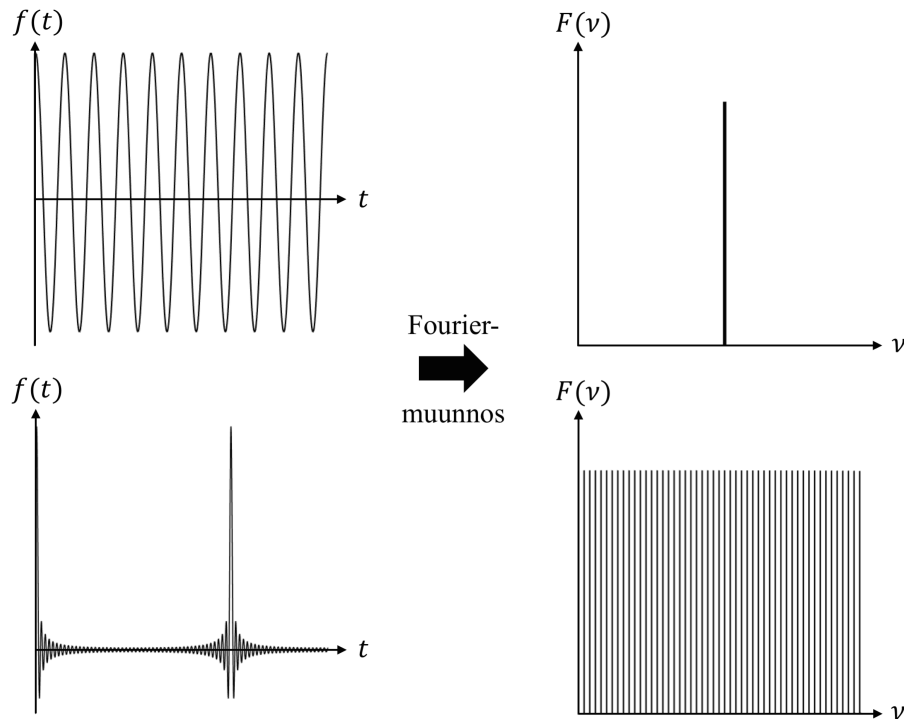
Pienin havaittava optinen paksuus $\alpha(\nu)L$ suorassa absorptiospektroskopiassa on tyypillisesti suuruusluokaltaan 10^{-3} [25]. Lasereita käyttämällä laitteiston herkkyyttä on mahdollista parantaa useita kertaluokkia muun muassa optista matkaa kasvattamalla. Kaviteettitehoisessa absorptiospektroskopiassa voidaan saavuttaa kilometrien optinen matka ja havaita jopa optinen paksuus 10^{-13} [26], mutta haittapuolena on laitteiston merkittävä monimutkaistuminen. Maltillisempi optisen matkan lisäys on mahdollista moniläpäisykammiolla, jolla pienin havaittava optinen matka on edellisten tekniikoiden välissä, tyypillisesti suuruusluokaltaan 10^{-7} . Absorptiospektri voidaan mitata myös muilla tekniikoilla, jotka tuovat monenlaisia hyötyjä verrattuna suoraan absorptiomittaukseen. Tässä työssä käytetty menetelmä yhdistää fotoakustista spektroskopiaa ja Fourier-muunnosspektroskopiaa, jossa kaikki aallonpituudet mitataan samanaikaisesti.

2.3 Fourier-muunnosspektroskopia

Fourier-muunnos on matemaattinen operaatio, jolla aikatason signaalista $f(t)$ voidaan selvittää siinä olevat taajuudet. Kyseinen operaatio voidaan kirjoittaa

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i2\pi\nu t}, \quad (2.10)$$

jossa $F(\nu)$ on taajuustason vaste ja i on imaginaariluku [22]. Vastaavasti on olemassa myös käänteinen Fourier-muunnos, jolla taajuustasosta päästään aikatasoon. Operaatiota voidaan havainnollistaa tutkimalla ideaaleja kosiniaaltoja sekä ilmaisinta, jonka nopeus riittää näiden aaltojen mittaamiseksi. Ideaali kosiniaalto ja sen Fourier-muunnos on esitetty kuvan 2.4 yläosassa, josta huomataan selvästi signaalin sisältävän vain yhtä taajuuskomponenttia. Kuvaajaa $f(t)$ kutsutaan interferogrammiksi.



Kuva 2.4. Havainnollistus Fourier-muunnoksesta. Vasemmassa yläkulmassa on ideaalinen kosiniaalto, josta Fourier-muunnos tuottaa taajuuden oikean yläkulman kuvassa. Alavasemmalla on superpositio 50 kosiniaallosta, joilla on sama amplitudi ja vaihekulma nolla. Alaoikealla nähdään kyseisen signaalin taajuudet.

Kun useat aallot kohtaavat avaruudellisesti, ne interferoivat superpositioperiaatteen mukaisesti. Tätä havainnollistaa kuvan 2.4 alaosassa, jossa vasemmalla on viidenkymmenen eritaajuuksisen kosinisignaalin superpositio. Kaikkien signaalien vaihe-ero on nolla, joten $f(t)$ saa maksimiarvonsa 50 ajanhetkellä nolla kaikkien aaltojen vahvistaessa toisiaan. Suorittamalla interferogrammille Fourier-muunnos saadaan selville taajuuskomponentit, joilla tässä tapauksessa on sama amplitudi. Vastaavasti voidaan hyvinkin monimutkaisesta

ja satoja taajuuksia sisältävästä aikatazon signaalista saada laaja taajuusväli selville yhdellä operaatiolla. [1]

Todellisuudessa sähkömagneettiset aallot eivät ole täydellisiä kosiniaaltoja eivätkä taajuuspektrin piikit äärettömän teräviä vaan levenneitä. Tämä johtuu siitä, että säteily on lähtöisin emissiosta kahden energiatilan välillä. Korkeamman tilan elinaika τ aiheuttaa emittoituvan fotonin taajuuteen jakauman, jonka leveys on vähintään $\Delta\nu$. Suureiden välinen yhteys tunnetaan Heisenbergin epätarkkuusperiaatteena [21]

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.11)$$

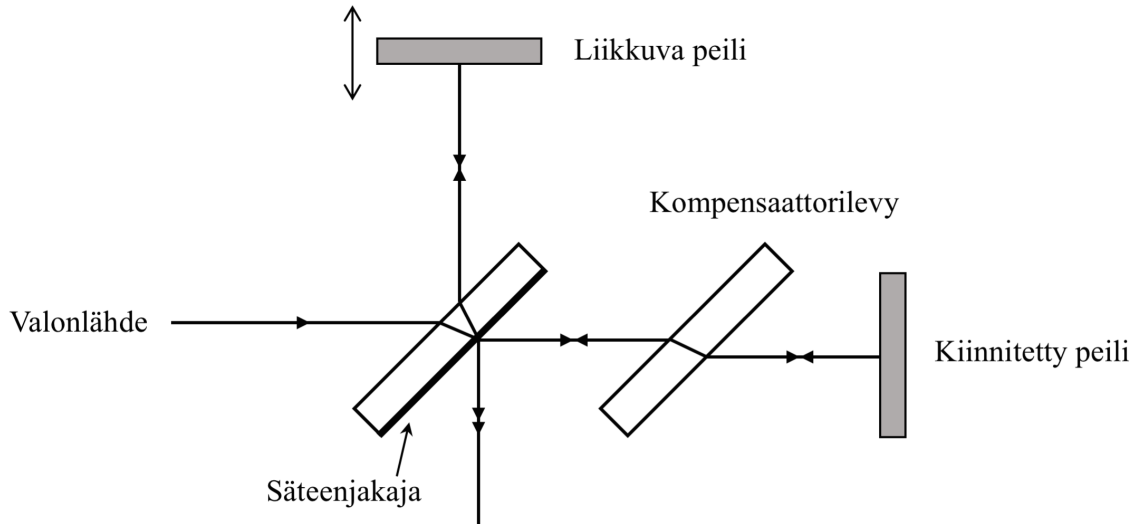
Interferogrammissa äärellinen elinaika ilmenee siten, että signaali heikkenee ajan funktiona.

Fourier-muunnoksen käytännön hyödyntämisessä tärkeä asia on, että signaalin aikatazossa tallentava ilmaisin on tarpeeksi nopea havaitsemaan signaalin taajuuksia. Tämä on mahdollista radiotaajuuksilla, joiden suuruusluokka on 100 MHz. Optisessa spektroskopiassa käytettävät taajuudet ovat kuitenkin monta kertaluokkaa suurempia, esimerkiksi lähi-infrapuna-alueella noin 300 THz. Näin suurilla taajuuksilla aikatazon signaalia ei voida nykyisillä laitteilla tallentaa suoraan, vaan taajuudet täytyy muuttaa pienemmiksi interferometrillä.

Interferometrissä kaksi eri optisen matkan kulkenutta ftonia interferoivat. Useimmat Fourier-muunnospektrometrit käyttävät Michelson-tyyppistä interferometriä [22], jonka yksinkertainen malli on esitelty kuvassa 2.5. Laitteisto koostuu säteenjakajasta, kompensattorilevystä sekä kahdesta peilistä, joista toinen liikkuu. Laitteeseen kohdistettu kollimoitu valo jakautuu säteenjakajalla kahteen haaraan. Kuljettuaan haarat peileistä heijastuneet säteet yhdistetään. Kompensattorilevyn johdosta molempien haarojen säteet kulkevat yhtä pitkän matkan kyseisessä materiaalissa.

Interferometrin idea on, että toista peiliä liikuttamalla saadaan muutettua kyseisessä haarassa kulkevan säteen optista matkaa ja siten muokattua yhdistetyn valon eri haaroissa kulkeneiden säteiden välistä matkaeroa. Jos peilit ovat samalla etäisyydellä, optinen matka on säteille sama ja matkaero nolla, jolloin säteet interferoivat vahvistavasti. Myös matkaeron ollessa säteilyn aallonpituuden monikerta, säteet vahvistavat toisiaan superpositioperiaatteen mukaisesti. Päinvastoin matkaeron ollessa säteilyn aallonpituuden puolikkaan pariton monikerta, säteilyaaltojen huiput ja pohjat ovat kohdakkain, jolloin tapahtuu heikentävä interferenssi.

Peiliä liikuttamalla interferometrin ulostuloon muodostuu siis interferenssikuvio ja peilin nopeus määrittää sen, kuinka tiheässä interferenssihuiput ovat ajallisesti. Näin voidaan valon korkea taajuus siirtää valoilmiaisimille sopiville taajuuksille peilin nopeutta säätämällä. Menetelmä toimii myös useita taajuuksia sisältävälle valolle, sillä jokaisella taajuudella on luonnollisesti eri aallonpituus ja siten interferenssihuiput eri etäisyyksillä. Tällöin



Kuva 2.5. Michelsonin interferometri. Kollimoitu säteily jaetaan säteenjakajalla kahteen haaraan, jotka kuljettuaan säteet yhdistetään. Toista peiliä liikuttamalla haarojen välistä optista matkaeroa voidaan muuttaa, mikä vaikuttaa yhdistettyjen säteiden interferenssiin. Kompensaattorilevy varmistaa molempien haarojen säteille identtiset optiset matkat väliaineessa, johon säteenjakaja on kiinnitetty.

korkeataajuuksinen laajakaistainen valo muuttuu interferometrissä siten, että jokainen valon aallonpituus moduloituu omalla, matalammalla taajuudella. Lisäksi interferometrillä on mahdollista mitata erittäin tarkasti muun muassa taitekertoimia, valonlähteiden aallonpituuksia ja etäisyyksiä.

Käytännössä interferometrin peili voi siirtyä vain rajallisen matkan, mikä johtaa interferogrammin katkaisuun ja taajuusspektrin rajalliseen resoluutioon. Taajuusspektrin resoluutio $\Delta\tilde{\nu}$ ilmoitetaan usein aaltoluvun $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ avulla ja se määräytyy suoraan mitattavan interferogrammin pituudesta eli peilin maksimisiirtymästä δ_{max} yhtälöllä

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{max}}. \quad (2.12)$$

Asiaa voidaan ajatella esimerkiksi siten, että toisiaan lähellä olevat taajuudet erottuvat interferogrammissa toisistaan vasta pitkän peilin siirtymän jälkeen. Hyvän resoluution Fourier-muunnosspektrometreissä peilin maksimisiirtymä voi olla useita metrejä, mutta tällöin haasteena on saada peili liikkumaan tasaisesti ja tarkasti pitkän matkan [1]. Matemaattisesti tarkasteltuna interferogrammin katkaisu aiheuttaa ideaalin spektrin (ääretön peilin siirtymä) konvoloitumisen sinc-funktiolla, joka levenee peilin siirtymän pienentyessä. [22]

Käytännön mittauksissa katkaistusta interferogrammista voidaan kerätä vain rajattu määrä mittauspisteitä. Aikaisignaalin tallennuksen näytteenottotaajuus vaikuttaa suoraan taajuusspektrin aallonpituusalueeseen. Tämä johtuu siitä, että jos kiinnitetään interferometrin resoluutio (pisteitä optista matkaa kohti), Fourier-muunnetun spektrin korkein mahdollinen

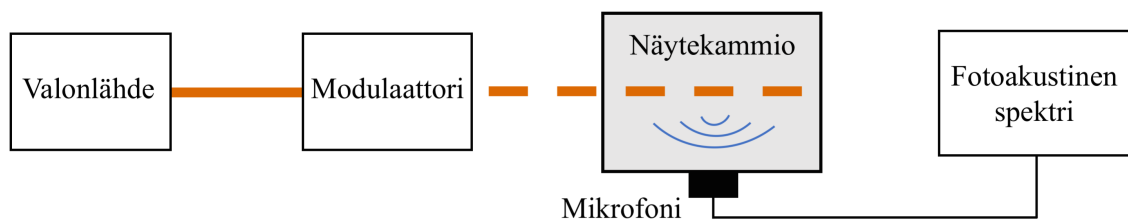
taajuus on puolet tästä resoluutiosta näytteenottoteoreeman mukaisesti [22]. Interferogrammin resoluutiota kasvattamalla saadaan siis mitattua korkeampia taajuuksia. Aikasisignaalin mittauspisteiden rajattu lukumäärä aiheuttaa sen, että Fourier-muunnos lasketaan käytännössä numeerisesti. Tällöin kaavan 2.10 integraali korvataan äärellisellä summalla, jota kutsutaan diskreetiksi Fourier-muunnokseksi. Usein mittauspisteitä on kuitenkin niin suuri määrä, että summan laskeminen suoraan on tietokoneella liian hidasta. Tämän vuoksi laskentaan käytetään erilaisia algoritmeja, joista käytännöllisin on nopea Fourier-muunnos (Fast Fourier Transform, FFT) [22].

Peilin liike voi olla joko askeltavaa tai jatkuvaa, joista jälkimmäinen on nopeampi tapa kerätä aikasisignaalia. Ilmaisimen äärellinen integrointiaika ja peilin jatkuva liike huonontavat kuitenkin mitattavan interferenssikuvion signaali-kohinasuhdetta (Signal-to-Noise Ratio, SNR), sillä yhtä mittauspistettä ei mitata vain yhdellä peilin siirtymällä vaan tietyltä matkalta. Ongelma voidaan kuitenkin kiertää käyttämällä pulssitettua valonlähdettä, sillä lyhyen pulssin aikana peili ei käytännössä ehdi liikkua lainkaan. [27]

Nyt pystyisimme mittaamaan laajakaistaisen, optisilla taajuuksilla sijaitsevan emissiospektirin ohjaamalla säteilyä interferometriin, moduloimalla valoa sopivalla peilin nopeudella pienemmillä taajuuksilla, tallentamalla interferogrammin valoilmaisimella ja suorittamalla sille Fourier-muunnoksen. Laajakaistaisessa spektroskopiassa halutaan kuitenkin usein mitata absorptiospektri, jota varten tarvitsee mitata kaksi interferogrammia, ilman näytettä ja näytteen kanssa. Ilman näytettä mitatusta interferogrammista saadaan valonlähteen spektri ja näytteen kanssa mitatusta sama spektri absorptioviivojen kanssa. Vähentämällä interferogrammit toisistaan vain absorptioviivojen taajuudet jäävät kumoamatta ja Fourier-muunnoksella saadaan ratkaistua absorptiospektri. Fourier-muunnosta voidaan vastaavasti soveltaa moniin absorptiospektroskopian tekniikoihin, esimerkiksi fotoakustiikkaan.

2.4 Fotoakustinen ilmiö

Fotoakustinen spektroskopia perustuu fotoakustiseen ilmiöön, jossa moduloitu valo muutetaan ääniaalloksi absorptioon ja termisen purkautumisen kautta [28]. Kuvassa 2.6 on esitetty kaavamaisesti yksinkertainen fotoakustinen mittaussjärjestely ja siihen kuuluvat peruskomponentit, joita ovat valonlähde, modulaattori, näytekammio ja mikrofoni.



Kuva 2.6. Fotoakustisen spektroskopian mittalaitteiston osat. Moduloitu valo ohjataan näytekammioon, jossa jaksollisen absorptioon ja termisen purkautumisen seurauksena muodostuu akustinen aalto, jota mitataan mikrofonilla.

Fotoakustisen ilmiön käsittely lähtee liikkeelle siitä, että näytettä säteilytetään valonlähteen avulla aallonpituudella, jota kohdemolekyyli absorboi. Tämä onnistuu esimerkiksi säätämällä laserin aallonpituus molekyylin siirtymälle $E_i \rightarrow E_k$. Seurauksena säteily virittää molekyylin energiatilalle k . Tietyllä aallonpituusalueella ja sopivissa olosuhteissa termisen purkautumisen elinaika on säteilevää purkautumista selvästi pienempi, joten absorboituneen säteilyn energia leviää molekyylin ympäristöön muille molekyyleille eli näyte lämpenee. Suljetussa kammiossa näytteen tilavuus pysyy vakiona, jolloin lämpötilan nousu aiheuttaa myös paineen kasvun. Ilmiö perustuu tuttuun ideaalikaasun tilanyhtälöön

$$p = NkT, \quad (2.13)$$

jossa p ja T ovat näytteen paine ja lämpötila, N on molekyylien lukumäärätiheys ja k on Boltzmannin vakio [29]. Lukumäärätiheyden ollessa vakio paine on suoraan verrannollinen lämpötilaan.

Kun valonlähdetä moduloidaan eli sen kulku näytekammioon estetään jaksollisesti, näytekammion lämpötila ja siten myös paine muuttuu jaksollisesti. Modulointitaajuuden täytyy olla pienempi kuin ei-säteilevän purkautumisen eliajan käänteisluku $1/\tau_{nr}$, jotta molekyylien viritys ehtii purkautua ennen uutta viritystä. Ehdon täyttyessä muodostuu paine- eli akustinen aalto, joka tietyllä taajuusalueella on kuultavissa jopa ääniaaltona. Muodostunut akustinen aalto voidaan mitata mikrofonilla, jolloin saadaan fotoakustinen spektri. Tässä tapauksessa, vain yhtä valon aallonpituutta käytettäessä, fotoakustinen spektri koostuu yhdestä, modulointitaajuudella sijaitsevasta signaalista, jonka intensiteetti on verrannollinen absorboituneen valon määrään. Jos halutaan kerätä laajakaistainen spektri, täytyy mittaus toistaa eri aallonpituuksilla tai hyödyntää Fourier-muunnosspektroskopiaa. [10, 24]

Jos absorption saturoituminen jätetään huomiotta, absorboitunut säteilyenergia ΔW yhden valopulssin aikana voidaan esittää yhtälöllä

$$\Delta W = N_i \sigma_{ik} L \eta_{nr} P \Delta t, \quad (2.14)$$

jossa N_i on kohdemolekyylin lukumäärätiheys energiatilalla i , P on valonlähteen teho ja Δt on yhteen kierrokseen kuluva aika [24]. Kierrosaika vastaa modulointitaajuuden käänteislukua. Absorboitunut energia siirtyy molekyylien liike- ja sisäenergiaksi

$$\Delta W = \frac{1}{2} f V N k \Delta T, \quad (2.15)$$

jossa f on molekyylien vapausasteiden lukumäärä lämpötilassa T ja ΔT on lämpötilan muutos tilavuuden V vetoisessa kammiossa. Yhtälöä 2.13 derivoimalla ja yhdistämällä yhtälön 2.15 kanssa saadaan paineen muutokselle lauseke

$$\Delta p = Nk\Delta T = \frac{2\Delta W}{fV}, \quad (2.16)$$

johon sijoittamalla yhtälö 2.14 voidaan mikrofonin signaalille S kirjoittaa

$$S = \Delta p S_m = \frac{2N_i \sigma_{ik}}{fV} L \eta_{nr} P \Delta t S_m. \quad (2.17)$$

Mikrofonin herkkyys S_m on ulostulojännitteen ja vastaanotetun paineen suhde [24]. Yhtälöstä nähdään, että fotoakustinen signaali on verrannollinen absorptiovuorovaikutusalaan eli yhtälön 2.9 mukaan absorptiokertoimeen. Fotoakustiikassa mitataan siten absorboituneen valon määrää suoraan toisin kuin perinteisessä absorptiospektroskopiassa, jossa absorptio määritetään intensiteettien suhteesta (yhtälö 2.7). Lisäksi johdetussa yhtälössä huomioitavaa on, että fotoakustinen signaali on suoraan verrannollinen valonlähteen tehoon. Muun muassa tämän johdosta tehokasta laseria ja herkkää mikrofonia käyttämällä fotoakustiikalla päästään jopa alle biljoonasosien (ppt) herkkyyteen [30, 31]. Yhtälöstä huomataan fotoakustisen signaalin riippuvan lineaarisesti myös molekyylin pitoisuudesta. Tämä on merkittävä etu monikomponenttianalyyseissä häiritsevien aineiden kompensoinnissa.

Fotoakustiikan merkittävin eroavaisuus ja hyöty verrattuna absorptiospektroskopiaan on siis se, että fotoakustiikassa mitataan suoraan absorboituneen valon määrää aineeseen. Jos valoa ei absorboidu, signaalia ei ole. Absorptiospektroskopiassa sen sijaan mitataan suurta taustasignaalia, jossa absorptio näkyy intensiteetin pudotuksina. Hyöty tulee esille erityisesti pieniä pitoisuuksia mitatessa eli fotoakustiikka on perinteistä absorptiospektroskopiaa herkempi menetelmä. Käytetystä mikrofonista ja tekniikasta riippuen, fotoakustisella spektroskopialla pienin havaittava optinen paksuus on parhaimmillaan suuruusluokaltaan 10^{-9} [26], joka on kertaluokkia suoran absorptiospektroskopian lukemaa pienempi. Toisaalta herkkyys on perinteisen absorptiospektroskopian monimutkaisia tekniikoita huomempi [25]. Fotoakustisen spektroskopian heikkoutena on, että havaittavasta paineaallost ei voida suoraan päätellä pitoisuutta, vaan fotoakustinen laitteisto vaatii kalibroinnin pitoisuuksien määrittämiseksi. Lisäksi herkkä menetelmä vaatii hyvän eristyksen ulkoisia häiriöitä vastaan.

Fotoakustisessa spektroskopiassa voidaan eritellä kaksi toiminta-aluetta riippuen siitä, resonoida paineaalto näytekammiassa. Resonoidessaan paineaalto muodostaa kammioon seisovan aallon, jolloin fotoakustinen signaali voimistuu jopa neljä kertaluokkaa suuremmaksi [28]. Tällöin kuitenkin myös kohinasignaali kammion ikkunoista voimistuu yhtä paljon. Ongelma on mahdollista kiertää käyttämällä sopivaa valonlähdettä ja modulointitekniikkaa. Resonoiva fotoakustinen laitteisto vaatii kuitenkin paljon suunnittelua, sillä resonanssin vahva riippuminen olosuhteista täytyy ottaa huomioon. Resonoimattomissa laitteistoissa ympäristön olosuhteet eivät ole merkittävä tekijä, ja paras herkkyys saadaan käyttämällä pientä kammion tilavuutta ($1\text{--}10\text{ cm}^3$) ja operoimalla kammion resonanssia matalammilla taajuuksilla ($\sim 10^2\text{ Hz}$) [28]. Matalat resonanssitaajuuudet antavat lisäksi vapauksia valonlähteen ja moduloinnin valintaan.

2.5 Valonlähteet ja modulointi fotoakustiikassa

Spektroskopiassa valonlähteet on tavallista jaotella monokromaattisiin ja laajakaistaisiin lähteisiin. Laajakaistaista valonlähdettä käytettäessä mittalaitteistoon lisätään usein aallonpituuksia erotteleva elementti monikomponenttianalyysin ja selektiivisyyden saavuttamiseksi. Tällainen elementti voi olla esimerkiksi optinen suodatin, hilamonokromaattori tai interferometri. Fotoakustisessa spektroskopiassa valonlähde, modulaattori ja aallonpituuksia erotteleva elementti on suunniteltava yhdessä, sillä niiden toiminnot kytkeytyvät toisiinsa. Viisaasti valittu komponentti voi hoitaa useita toimintoja kerralla.

Monokromaattiset valonlähteet ovat lasereita, joissa populaatioinversio, stimuloitu emissio ja kaviteetti tuottavat koherenttia ja suuntautuvaa säteilyä yhdellä aallonpituudella. Yksivärisyyden ansiosta laserin koko valoteho voidaan säätää yksittäiselle absorptiosuoritukselle, jolloin fotoakustinen signaali voimistuu monta kertaluokkaa verrattuna laajakaistaisiin lähteisiin. Korkea paikkakoherenssi mahdollistaa lisäksi lasersäteen ohjaamisen näyttekammioon sekä optisen matkan kasvattamisen varsin vaivattomasti. Laserin keksimisen [32] jälkeen on kehitetty lukemattomia eri lasertyyppisiä, joilla nykyään pystytään kattamaan varsin hyvin kaikki aallonpituudet ultraviolettista infrapunaan. Herkkyyden kannalta ideaalinen laser on mahdollisimman suuritehoinen sekä stabiili ja sen emissioaallonpituus sijaitsee keski-infrapuna-alueella, jossa molekyylien voimakkaat vibraatiovyöt sijaitsevat.

Hyvän herkkyyden saavuttamiseksi fotoakustisen spektroskopian käytetyimmät valonlähteet ovat olleet suuritehoiset kiinteän olomuodon laserit, kuten titaanisafiirilaser, sekä CO- ja CO₂-laserit [10]. Kiinteän olomuodon lasereiden heikkoutena on kuitenkin se, että niiden emissioaallonpituudet eivät pääasiassa sijaitse keski-infrapuna-alueella. CO- ja CO₂-lasereiden emissioaallonpituudet puolestaan ovat toivotulla alueella, mutta laitteistot ovat suuria ja kalliita. Lisäksi kyseisten lasereiden aallonpituutta ei voi säätää laajasti. Viime vuosina fotoakustiikassa suurin mielenkiinto on kohdistunut pienikokoisiin ja edullisiin puolijohdelasereihin [33, 34]. Perinteiset puolijohdelaserit kärsivät kuitenkin heikosta valotehosta keski-infrapuna-alueella.

Kvanttikaskadilaser (Quantum Cascade Laser, QCL) ja optinen parametrinen oskillaattori (Optical Parametric Oscillator, OPO) ovat keski-infrapuna-alueella laajakaistaisesti säädettäviä tehokkaita lasereita. Molempia lasereita käyttäen onkin fotoakustiikassa päästy biljoonasosien herkkyyksiin [30, 31], ja ne soveltuvat erinomaisesti yksittäisten aineiden herkkiin mittauksiin. Kvanttikaskadilaser on puolijohdelaser, jossa stimuloitu emissio ei tapahdu johtavuus- ja valenssivyön välillä vaan johtavuusvyön alivöillä [35]. Optisessa parametrisessä oskillaattorissa pumppulaserin energiaa siirretään uusille taajuuksille puolestaan epälineaarisen optiikan keinoin, mitä käsitellään tarkemmin alaluvussa 3.1. Molempien lasereiden säädettävyys mahdollistaa säteilyn moduloinnin eri tekniikoilla.

Valonlähteen modulointiin on kaksi erilaista perusperiaatetta, amplitudin tai aallonpituuden modulointi. Amplitudimoduloinnin yksinkertaisin esimerkki on säteenkatkaisija, joka katkaisee säteilyn kulun jaksollisesti fyysisellä esteellä. Erityisesti monokromaattisille

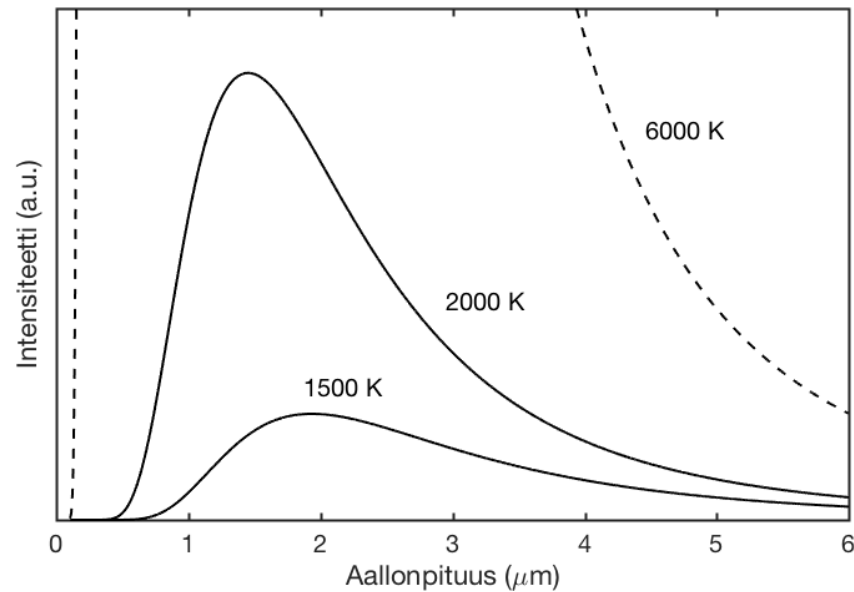
valonlähteille tekniikka sopii hyvin, sillä moduloitavia aallonpituuksia on vain yksi. Säteenkatkaisija on yksinkertaisuudestaan johtuen fotoakustiikan yleisin modulointitapa, jonka haittapuolena on kuitenkin mekaaninen kohina [36]. Lisäksi säteenjakajalla ei päästä korkeisiin, esimerkiksi megahertsien modulointitaajuuksiin, jotka ovat tietyille laitteistoille ideaaleja.

Puolijohdelasereilla amplitudimodulointi on usein järkevintä toteuttaa syötettävää sähkövirtaa moduloimalla. Tällöin modulointitaajuudet voivat olla säteenkatkaisijaan verrattuna korkeampia ilman häiritsevää mekaanista kohinaa. Säädetävillä lasereilla käytetään kuitenkin usein aallonpituusmodulointia, jossa laserin aallonpituutta säädetään edestakaisin molekyylin absorptioviivan ympärillä [10]. Kun aallonpituuden modulointitaajuus on f , fotoakustinen signaali nähdään taajuudella $2f$, koska yhden kierroksen aikana laserin aallonpituus on kahdesti absorptiosiiirtymän maksimin kohdalla. Aallonpituusmodulointi on erittäin tehokas tekniikka, sillä sen avulla fotoakustinen signaali saadaan eri taajuudelle taustahäiriöstä, jota tulee valon osuessa kammion ikkunoihin ja seinämiin. Esimerkiksi molemmat edellä mainituista, biljoonasosien herkkyyden saavuttaneista laitteistoista [30, 31], käyttivät kyseistä modulointitekniikkaa.

Monokromaattisilla valonlähteillä laajakaistaisen fotoakustisen spektrin kerääminen hyvällä resoluutiolla on hidasta, sillä jokainen aallonpituus on mitattava erikseen. Tämän vuoksi monissa sovelluskohteissa tärkeä ominaisuus, kyky monikomponenttianalyysiin, toteutetaan usein laajakaistaisella valonlähteellä. Yleisin laajakaistainen valonlähde on kuuma kappale, kuten Aurinko tai hehkulamppu. Tällaista valonlähdettä voidaan mallintaa mustan kappaleen säteilijänä, jonka spektri riippuu lämpötilasta Planckin säteilylain mukaisesti. Mustan kappaleen intensiteettispektri kolmessa eri lämpötilassa on esitetty kuvassa 2.7.

Käytännössä mustan kappaleen säteily saadaan aikaiseksi kuumentamalla sopivaa materiaalia, kuten piikarbidia tai krominikkeliä. Kappaleen lämpötilan noustessa säteilyteho kasvaa voimakkaasti ja lisäksi intensiteettimaksimi siirtyy pienemmille aallonpituuksille, kuten kuvasta 2.7 havaitaan. Käytännöllisesti saavutettavilla lämpötiloilla (< 2000 K) valtaosa säteilystä on infrapuna-aallonpituuksilla, minkä vuoksi valonlähteitä kutsutaan usein infrapunasäteilijöiksi tai -lähteiksi, ja ne soveltuvat parhaiten molekyyliden rotaatiovibraatiotilojen tutkimiseen. Vasta hyvin korkeilla lämpötiloilla merkittävä osa säteilystä sijaitsee näkyvän valon alueella. Tästä esimerkkinä on Aurinko, jonka lämpötila on 5778 K ja intensiteettimaksimi 500 nm:n aallonpituudella.

Viidentoista viime vuoden aikana infrapunasäteilijöitä on käytetty fotoakustiikan valonlähteinä lukuisissa tutkimuksissa [37–39]. Laajakaistaisuuden lisäksi infrapunasäteilijöiden etuina ovat niiden edullisuus ja yksinkertaisuus. Merkittävimpänä haittapuolena on alhainen spektrinen tehotiheys tai tarkemmin se, että vasta hyvin korkeissa lämpötiloissa päästään korkeisiin spektrisiin intensiteetteihin. Heikkoutena on myös mustan kappaleen säteilijän äärettömän leveä spektrinen kaista, josta valotehoa jää aina jonkin verran hyödyntämättä. Lisäksi infrapunasäteilijän valo jakautuu kaikkiin suuntiin, mikä aiheuttaa haasteita valon keräämisessä mittalaitteistoon.



Kuva 2.7. Mustan kappaleen laajakaistainen intensiteettispektri kolmessa eri lämpötilassa. Kahden matalimman lämpötilan kuvaajat kuvaavat spektrejä, joihin yksinkertaisilla laitteistoilla käytännössä päästään. Mustan kappaleen säteilemä energia putoaa nopeasti lämpötilan laskiessa ja siirtyy korkeammille aallonpituuksille. Spektri 6000 K:n lämpötilassa on approksimaatio Auringon spektrille, jonka intensiteettimaksimi on tuhat kertaa niin korkealla kuin 1500 kelvinin spektrin maksimi.

Infrapunasäteilijän lisäksi muita laajakaistaisia valonlähteitä ovat muun muassa ledi, superluminesenssidiodi, superjatkumo ja taajuuskampa. Näistä superjatkumolla ja taajuuskammalla on parhaimmat ominaisuudet kirkkauden ja laajakaistaisuuden suhteen. Kyseisiä lähteitä käsitellään tarkemmin luvussa 3. Ledi on puolijohdevalonlähde, jossa pn-liitokseen syötetty sähkövirta aiheuttaa spontaania emissiota [21]. Se päihittää kirkkaudessa infrapunalähteet kuitenkin laajakaistaisuuden kustannuksella. Superluminesenssidiodin toimintaperiaate on sama kuin ledillä, mutta optisessa aaltojohteessa spontaani emissio vahvistuu, mikä parantaa sen kirkkautta [40]. Ledit ovat halpoja ja yksinkertaisia, jolloin ne voivat olla vaihtoehto puolijohdelasereille keski-infrapuna-aallonpituuksilla laajakaistaisesta emissiospektristä huolimatta. Niitä onkin sovellettu fotoakustiikkaan [41], jossa ledien etuna on myös mahdollisuus sähköiseen modulointiin.

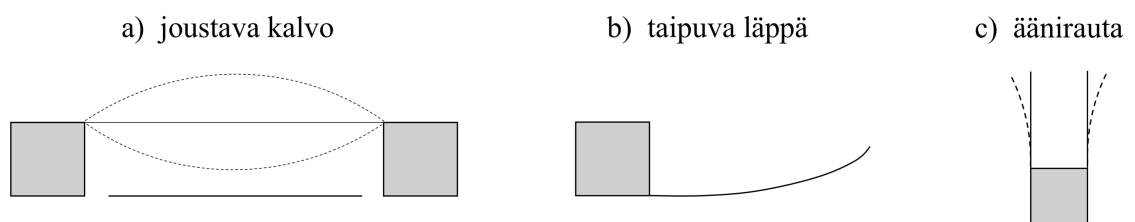
Laajakaistaista valonlähdettä on yksinkertaisinta moduloida vain yhdellä taajuudella ja kohdistaa laajakaistainen teho kokonaan näyttekammioon. Kyseistä menetelmää on käytetty muun muassa sähköisesti moduloitavalla ledillä [39] sekä Bellin alkuperäisessä valopuhelimessa. Näin yksinkertaisella tekniikalla valonlähteen laajakaistaisuus jää kuitenkin osin hyödyntämättä, sillä usean aallonpituuden fotoakustista spektriä ei saada muodostettua. Optisia suodattimia käyttämällä ongelmaan saadaan parannus, ja tekniikkaa onkin kokeiltu muun muassa infrapunasäteilijällä mekaanisesti [38] ja sähköisesti [39] moduloiden sekä superjatkumon ja säteenkatkaisijan yhdistelmällä [19, 20]. Suodattimia käyttämällä saavutettava resoluutio on kuitenkin huono, sillä yksi suodatin antaa vain yhden mittaus-

pisteen. Resoluutiota saadaan parannettua käyttämällä prismaa tai hilaa, mutta jokainen aallonpituus täytyy edelleen mitata erikseen, mikä on hidasta.

Resoluution ja mittausajan ongelma voidaan ratkaista hyödyntämällä Fourier-muunnos-spektroskopiaa ja moduloimalla laajakaistaista säteilyä interferometrillä. Tällöin erillistä aallonpituuksia erottelevaa elementtiä ei tarvita, koska interferometri moduloi jokaista lähteen aallonpituutta omalla taajuudellaan. Kaikki valo ohjataan kammioon samanaikaisesti ja mikrofonin muodostamasta interferogrammista saadaan Fourier-muunnoksella fotoakustinen spektri hyvällä resoluutiolla ja lyhyellä mittausajalla. Hirschmann et al. koekelivat menetelmän toimivuutta infrapunasäteilijällä ja saavuttivat laitteistolla 4 cm^{-1} :n resoluution erittäin laajalla $200\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$:n taajuusalueella ($\sim 1,7\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$) [37]. Fourier-muunnospektroskopian hyödyntäminen fotoakustisessa laitteistossa vaatii kuitenkin aina sopivan mikrofonin, jonka ominaisuuksia ovat herkkyyden lisäksi laaja taajuusvaste.

2.6 Mikrofonit fotoakustiikassa

Fotoakustisessa spektroskopiassa paineaaltojen havaitsemiseen käytettävät ilmaisimet olivat 2000-luvulle asti pääasiassa perinteinen kapasitiivinen mikrofoni ja elektreettimikrofoni, joita on havainnollistettu kuvassa 2.8a. Kapasitiivinen mikrofoni on kondensaattori, jonka toinen puoli on joustava kalvo. Paineaallot liikuttavat kalvoa, jolloin kondensaattorin kapasitanssin muutoksia mittaamalla saadaan tietoa paineaaltojen voimakkuudesta. Elektreettimikrofoni eroaa kapasitiivisesta siten, ettei se vaadi ulkoista jännitelähdettä, sillä elektreetissä on pysyvä varaus. Kondensaattorin kapasitanssi on suoraan verrannollinen elektrodien pinta-alaan ja kääntäen verrannollinen elektrodien väliseen etäisyyteen. Mikrofonin herkkyyttä voidaan siis teoriassa parantaa pinta-alaa kasvattamalla ja etäisyyttä pienentämällä. Kauppinen et al. [38] kuitenkin selvittivät, että elektrodien välillä kulkeva ilmavirta vaimentaa kalvon liikettä, mikä aiheuttaa fysikaalisen rajoituksen kyseisen mikrofonin herkkyyteen.



Kuva 2.8. Fotoakustiikassa käytetyt tyypilliset mikrofonit, jotka muuttavat paineaallon sähköiseksi signaaliksi joustavan tai taipuvan elementin avulla. a) Kapasitiivisessa ja elektreettimikrofonissa joustava kalvo muuttaa kondensaattorin kapasitanssia. b) Läpän taipumista mitataan optisesti. c) Ääniraudan haarojen taipuminen muuttuu pietsosähköisen ilmiön kautta sähköiseksi signaaliksi.

Kondensaattorimikrofonin rajattua herkkyyttä voidaan parantaa huomattavasti mittaamalla kalvon liikettä optisesti. Kalvo venyy paineen vaikutuksesta radiaalisesti, sillä se on kiinni

kehyksessä joka puolelta. Tämän vuoksi kalvon vaste paineeseen ei ole lineaarinen eikä kovin herkkä [38]. Merkittävästi parempi ratkaisu on vain yhdestä reunasta kehyksessä kiinni oleva taipuva läppä (kuva 2.8b), johon perustuvan mikrofoniin J. Kauppinen ryhmä raportoi vuonna 2003 [42]. Kyseistä tekniikkaa kutsutaan läppämikrofonitehosteiseksi fotoakustiseksi spektroskopiaksi (Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy, CEPAS), jota käsitellään tarkemmin mittalaitteiston yhteydessä luvussa 4.

Toinen merkittävä menetelmä, kvartsimikrofonitehosteinen fotoakustinen spektroskopia (Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy, QEPAS), esiteltiin vuonna 2002, kun Kosterev et al. käyttivät mikrofoniina kvartsista tehtyä äänirautaa [43], jota on havainnollistettu kuvassa 2.8c. Kvartsi on pietsosähköinen materiaali, jossa mekaaninen jännitys aiheuttaa aineeseen sähkövarauksen. Kun moduloitu säteily kohdistetaan ääniraudan haarojen väliin, haarojen taipuminen vastakkaisiin suuntiin muuttaa akustisen aallon sähköiseksi signaaliksi. Kvartsiäänirautaa käytetään pääasiassa ääniraudan resonanssitaajuudella, jolloin laitteistosta saadaan äärimmäisen herkkä ja pienikokoinen [31]. Herkkyyttä parantaa muun muassa se, että äänirauta ei reagoi akustiseen meluun. Akustinen melu muodostuu ääniraudan ulkopuolella, jolloin haarat taipuvat samaan suuntaan eikä sähköistä signaalia muodostu. [44]

Myös sähkömekaanista kalvoa (electromechanical film, EMFi) on käytetty paineanturina fotoakustiikassa. Sähkömekaaninen kalvo on huokoista polypropeenaa, jolla on pysyvä sisäinen varaus. Kalvon molemmat puolet on päällystetty metallielektrodeilla, joihin indusoituu vastakkaiset varaukset akustisen aallon osuessa kalvoon. Kalvo on taipuisaa, joten sitä voidaan asettaa laajalle alueella esimerkiksi sylinterimäiseen näytekammioon. Lisäksi ohuita kalvokerroksia voidaan asettaa päällekkäin herkkyyden parantamiseksi. [45]

Nykyisin läppä- ja kvartsimikrofoni ovat fotoakustiikan tutkituimmat ja herkimvät paine-sensorit. Kyseisten mikrofoniin ominaisuudet kuitenkin eroavat toisistaan, joten niille on osittain omat käyttötarkoituksensa. Kvartsimikrofonissa hyödynnetään ääniraudan resonanssia, joka sijaitsee suhteellisen korkeilla taajuuksilla. Lisäksi resonanssiipiikki on hyvin kapea. Tällöin systeemi vaatii valonlähteeksi sähköisesti moduloidun laserin, jonka modulointitaajuutta voidaan hallita erittäin tarkasti [46]. Tämän johdosta QEPAS on erittäin tehokas tekniikka yksittäisen komponentin herkkään mittaukseen laseria käyttäen.

Läppämikrofonissa piiläpän resonanssitaajuus on puolestaan huomattavasti matalampi kuin ääniraudan, tyypillisesti muutamia satoja hertsejä. Tällöin vaadittava modulointitaajuus on helposti saavutettavissa monilla modulaattoreilla ja valonlähteillä. Lisäksi leveän resonanssiipiikin alapuolella matalammilla taajuuksilla sijaitsee laaja tasaisen vasteen alue, joka soveltuu erinomaisesti laajakaistaiseen mittaukseen. CEPAS voidaankin yhdistää Fourier-muunnosspektroskopian kanssa saavuttaen selektiivinen monikomponenttianalyysi. Jo demonstroidun menetelmän [37, 47–49] herkkyyttä on edelleen mahdollista parantaa käyttämällä infrapunasäteilijän sijasta kirkkaampia valonlähteitä, kuten superjatkumoa tai taajuuskampaa.

3. SUPERJATKUMO JA TAAJUUSKAMPA

3.1 Epälineaarinen optiikka

Epälineaarinen optiikka käsittelee ilmiöitä, joissa korkean intensiteetin valo vuorovaikuttaa materiaalin kanssa [50]. Tyypillisesti vain laservalolla on mahdollista saavuttaa tarpeeksi korkea intensiteetti materiaalin optisten ominaisuuksien muokkaamiseksi. Epälineaarisen optiikan tutkimus käynnistyi nopeasti vain vuosi ensimmäisen laserin demonstroinnin [32] jälkeen 1961, kun Franken et al. [51] raportoivat taajuuden kahdennuksesta. Vuosikymmenten aikana epälineaarista optiikasta on muodostunut tärkeä osa-alue muun muassa uusien valonlähteiden kehityksessä.

Valon vuorovaikutusta aineen kanssa voidaan kuvata materiaalin polarisaation $P(t)$ ja valon sähkökentän $E(t)$ avulla. Kuten luvussa 2 esitettiin, kohdatessaan materiaalin optinen kenttä eli sähkömagneettinen aalto indusoi siihen värähteleviä sähköisiä dipolimomentteja. Yleistetty yhtälö sähkökentän indusoimasta polarisaatiosta voidaan esittää potenssisarjana

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots, \quad (3.1)$$

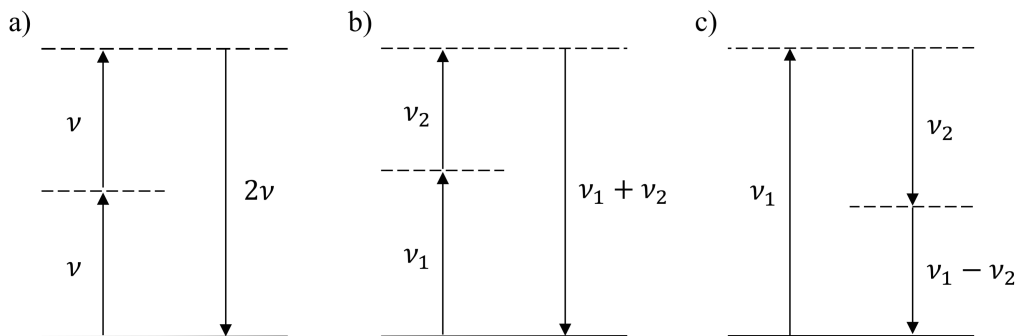
jossa $\chi^{(1)}$ tunnetaan lineaarisena susceptibiliteettina ja $\chi^{(n)}$ n :nnen asteen epälineaarisen susceptibiliteettina [50]. Perinteisessä optiikassa materiaaliin aiheutettu polarisaatio riippuu lineaarisesti sähkökentästä eli yhtälössä vain ensimmäisen asteen termi huomioidaan. Tällöin materiaalin elektronit pystyvät seuraamaan sähkökentän aiheuttamia muutoksia. Sähkökentän voimistuessa eli valon intensiteetin kasvaessa korkeamman asteen termien merkitys kasvaa. Tämä johtuu siitä, että elektronit eivät enää pysty seuraamaan lineaarisesti voimakasta sähkökenttää, jolloin elektronien värähtelyyn muodostuu uusia taajuuksia. Elektronien uudet värähtelytaajuuksudet saavat puolestaan aikaan sähkömagneettisten aaltojen emission uusilla taajuuksilla. Tällöin puhutaan epälineaarista optiikasta, koska polarisaatio ei enää riipu sähkökentästä lineaarisesti. Ennen epälineaaristen ilmiöiden käsittelyä käydään läpi tärkeä lineaarinen ilmiö, dispersio, joka vaikuttaa merkittävästi epälineaariin vuorovaikutuksiin esimerkiksi optisissa kuiduissa.

Sähkömagneettinen aalto etenee väliaineessa vaihenopeudella $c = c_0/n_r$. Erityisesti epälineaarisessa optiikassa käytetään lyhyitä optisia pulsseja, jotka koostuvat useista eri taajuuksilla värähtelevistä sähkömagneettisista aalloista. Pulssi on siten superpositio näistä taajuuksista, jotka laserkaviteetin moodivälitys määrää. Pulssin verhoikäyrä etenee ryhmänopeudella $\partial\omega/\partial\beta$, jossa $\omega = 2\pi\nu$ on kulmataajuus ja β on taajuusriippuvainen etenemisvakio [52]. Ryhmänopeuden käänneislukua kutsutaan dispersioksi, joka tarkoittaa optisen

pulssin eri taajuuskomponenttien etenemistä eri nopeuksilla. Komponenttien hajaantuminen aiheuttaa pulssi ajallisen levenemisen. Toisen asteen dispersiokerroin $\beta_2 = \partial^2 \beta / \partial \omega^2$ kuvaa ajallisen levenemisen nopeutta ja sitä kutsutaan ryhmänopeusdispersioksi (Group Velocity Dispersion, GVD). Ryhmänopeusdispersion etumerkin avulla dispersio voidaan määritellä normaaliksi ($\beta_2 > 0$) tai anomaaliseksi ($\beta_2 < 0$). Normaalin dispersion alueella suuremmat aallonpituudet siis kulkevat nopeammin kuin pienemmät aallonpituudet. Normaalin ja anomaalisen dispersion jakavaa aallonpituutta ($\beta_2 = 0$) kutsutaan nolladispersioaallonpituudeksi (Zero Dispersion Wavelength, ZDW). [13]

Optisissa kuiduissa, kuten muissakin aaltojohteissa, dispersio koostuu sekä materiaali- että aaltojohdedispersiosta. Materiaalidispersio kuvastaa materiaalin taitekertoimen aallonpituusriippuvuutta ja aaltojohdedispersio puolestaan aaltojohteessa etenevän moodin koon aallonpituusriippuvuutta. Optisille kuiduille voidaankin räätälöidä materiaalin ja dimensioiden avulla erilaisia dispersioprofiileja, esimerkiksi useita nolladispersioaallonpituuksia. Tällä on erittäin suuri merkitys epälineaarilla alueella, sillä ryhmänopeusdispersion etumerkki vaikuttaa optisen pulssin etenemisdynamiikkaan ja siten muun muassa superjatkumon luomiseen. [13, 52]

Lineaarilla alueella valo voi siis kokea vaimentumista, dispersiota, poikkeamista tai viivästymistä, mutta sen taajuus pysyy aina samana [52]. Sen sijaan epälineaarilla alueella myös valon taajuus voi muuttua. Tavallisin ja yksinkertaisin esimerkki epälineaarisen optiikan vuorovaikutuksesta on taajuudenkahdennus (Second Harmonic Generation, SHG). Tätä toisen asteen epälineaarista prosessia on havainnollistettu kuvassa 3.1a. Taajuudenkahdennuksessa intensiivinen pulssi kohdistetaan kvartsikiteeseen, jolla on nollasta poikkeava toisen asteen susceptibiliteetti $\chi^{(2)}$. Sopivilla kokeellisilla järjestelyillä valtaosa alkuperäisestä säteilystä taajuudella ν saadaan muutettua kaksinkertaiselle taajuudelle 2ν . Prosessia voidaan kuvata myös energiatasodiagrammilla, jossa kaksi fotonia annihiloituu ja uusi foton muodostuu kaksinkertaisella taajuudella. [50]

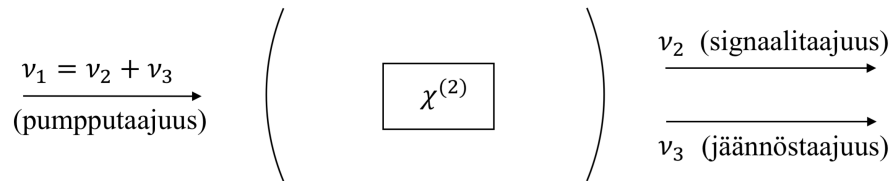


Kuva 3.1. Toisen asteen epälineaaristen ilmiöiden energiatasodiagrammit. a) Taajuudenkahdennuksessa kaksi samantaajuista fotonia annihiloituvat muodostaen uuden fotonin, jonka taajuus on kaksinkertainen. b) Summataajuuden muodostuksen periaate on sama kuin taajuudenkahdennuksen, mutta alkuperäisten fotonien taajuudet ovat mielivaltaiset. c) Erotustaajuuden muodostuksessa kaksi fotonia (taajuudet ν_1 ja ν_2) vuorovaikuttavat luoden niiden erotustaajuuden.

Vastaavalla tavalla toimivat taajuuksien summaus- ja erotusprosessit. Taajuudenkahdennus on erikoistapaus summataajuuden muodostumiselle (Sum Frequency Generation, SFG), jossa kaksi eritaajuuksista optista kenttää summautuvat materiaalisia uudeksi taajuudeksi. Erotustaajuuden muodostuksessa (Difference Frequency Generation, DFG) tilanne on muutoin sama, mutta muodostuvan aallon taajuus on alkuperäisten taajuuksien erotus. SFG- ja DFG-prosessien energiatasodiagrammit on esitetty kuvissa 3.1b ja 3.1c. Näiden ilmiöiden avulla voidaan siis muodostaa uusia taajuuksia, jolla on sovelluskohteita muun muassa lasereiden kehityksessä, tietoliikenteessä ja spektroskopiassa [53].

Uusien taajuuksien tehokas luominen vaatii aina vaihesovituksen. Esimerkiksi taajuudenkahdennuksessa vaihesovitus voi yksinkertaisimmillaan tarkoittaa, että väliaineessa alkuperäisen ja uuden taajuuden taitekertoimien on oltava yhtä suuret. Mitä pienempi taitekertoimien ero on, sitä tehokkaammin energiaa siirtyy pumppulaserin taajuudelta uudelle taajuudelle. Kun käytettävät taajuudet ovat väliaineen absorptiokaistojen ulkopuolella, taitekerroin kasvaa taajuuden kasvaessa normaalin dispersion mukaisesti eikä täydellistä vaihesovitusta voida saavuttaa. Summa- ja erotustaajuuksien muodostumisessa vaihesovituksen luomat ehdot taitekertoimille ovat hieman monimutkaisempia, mutta niitäkään ei voida saavuttaa normaalin dispersion alueella. Vaihesovitus on kuitenkin mahdollista toteuttaa esimerkiksi hyödyntämällä anomaalisen dispersion aluetta, aineiden kahtaistaitavuutta tai näennäisvaihesovitusta (engl. quasi-phase matching). [50]

Erotustaajuuden muodostuksessa pumpputaajuudelta siirtyy energiaa niin kutsutulle signaalitaajuudelle parametrinen vahvistuksen kautta. Vastaavaa vahvistamista käytetään hyödyksi myös optisessa parametrisessä oskillaattorissa (OPO), mutta kahden taajuuden sijasta epälineaariseen väliaineeseen ohjataan vain yksi säde. OPO:n toimintaa havainnollistaa kuva 3.2.



Kuva 3.2. Optinen parametrinen oskillaattori. Pumpputaajuus ja kohinasta syntynyt signaalitaajuus muodostavat jäännöstaajuuden taajuuksien erotusprosessin kautta. Kun epälineaarinen väliaine asetetaan kaviteettiin eli kahden peilin väliin, voidaan signaali- ja/tai jäännöstaajuutta vahvistaa. Näin pumppulaserin taajuudelta siirretään energiaa pienemmille taajuuksille, ja lisäksi vaihesovitusehtoa kontrolloimalla ulostulotaajuuksia voidaan säätää. Käytännössä pumppulaserin koko energiaa ei voida siirtää uusille taajuuksille, vaan ulostulo sisältää myös pumpputaajuutta.

OPO:ssa pumppulaserin taajuus vahvistaa kvanttikohinasta (spontaani emissio) syntynyttä signaalitaajuutta sekä erotustaajuutena muodostunutta jäännöstaajuutta (engl. idler). Väliaine on asetettu kaviteettiin, joka vahvistaa joko toista ulostulotaajuutta tai molempia. OPO:n ulostuloa voidaan säätää vaihesovitusehto kontrolloimalla esimerkiksi väliaineen

lämpötilan tai näennäisvaihesovituksen jakson avulla, jolloin säätöalue voi olla useita satoja nanometrejä. OPO:sta voidaan saada sekä jatkuvaa että pulssittaista säteilyä aina femtosekuntipulsseihin saakka. Lyhyiden pulssien viivanleveys on kuitenkin usein liian suuri hyvän resoluution spektroskopiaan. Jatkuvatoimisen OPO:n suuri teho yhdistettynä laajaan säädettävyyteen tekee siitä puolestaan ainutlaatuisen valonlähteen keski-infrapuna-alueelle. [50, 52, 54]

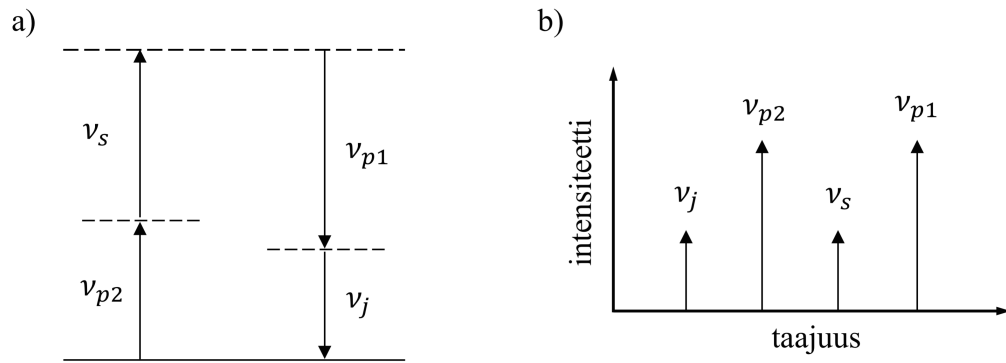
Kolmannen asteen epälineaarisuus on merkittävä optisissa kuiduissa, sillä piioksidissa, josta valtaosa optisista kuiduista on valmistettu, molekyyli-tason inversiosymmetria aiheuttaa toisen asteen susceptibiliteetin katoamisen eli $\chi^{(2)} = 0$. Superjatkumon ja taajuuskamman muodostumisen kannalta tärkein kolmannen asteen epälineaarinen ilmiö on optinen Kerr-ilmiö, jossa valon intensiteetti muuttaa materiaalin taitekerrointa. Kun valon intensiteetti on tarpeeksi korkea, Kerr-ilmiö aiheuttaa monia epälineaarisia prosesseja. [52]

Itseisvaihemodulaatiossa (Self Phase Modulation, SPM) korkean intensiteetin säde muuntaa sen omaa etenemistä Kerr-ilmiön kautta. Optisen pulssin aikariippuvainen intensiteetti moduloi paikallista taitekerrointa, mikä johtaa pulssin oman vaiheen modulointiin ja uusien taajuuskomponenttien syntyyn. Taajuuskomponentit syntyvät alkuperäisen taajuuden ympärille eli pulssi levenee spektrisesti, mutta pysyy ajallisesti samana. Tilanne on siis päinvastainen dispersioon verrattuna. Ristivaihemodulaatio (Cross Phase Modulation, XPM) toimii samalla periaatteella kuin itseisvaihemodulaatio, mutta nyt vahva säde muuttaakin toisen säteen kokema taitekerrointa. Indusoitu vaihe-ero on kaksi kertaa suurempi ristivaihemodulaatiossa verrattuna itseisvaihemodulaatioon. [13, 52]

Neliaaltosekoituksessa (Four-Wave Mixing, FWM) neljä aaltoa vuorovaikuttavat keskenään epälineaarisesti. Kaksi tai useampaa aaltoa moduloivat taitekerrointa Kerr-ilmiön mukaisesti aaltojen erotustaajuuksilla ja aiheuttavat sivukaistojen synnyn pumpputaajuuksien ympärille. Edelleen, jos sivukaistojen taajuuksia kulkee alkuperäisten aaltojen mukana, ne voivat vahvistua. Tehokas energian siirto vaatii vaihesovituksen, sillä kaikkien aaltojen täytyy olla samassa vaiheessa. Anomaalisen dispersion alueella vaihesovitus toteutuu automaattisesti pumppuaallon kokeman epälineaarisen vaihesiirtymän vuoksi. Tällöin neliaaltosekoitusta kutsutaan modulaatioepästabiilisuudeksi, koska sivukaistat muodostuvat kohinasta. Optisissa kuidussa modulaatioepästabiilisuutta havaitaan vain anomaalisen dispersion alueella. [52]

Neliaaltosekoitusta on havainnollistettu kuvassa 3.3, jossa kahden pumppufotonin ν_{p1} ja ν_{p2} sekä signaalifotonin ν_s vuorovaikutuksessa muodostuu jäännösfotoni ν_j . Käytännössä signaalifotonin taajuus voi vastata toisen pumppufotonin taajuutta. Modulaatioepästabiilisuudessa prosessi saa alkunsa vain kahdesta pumppufotonista, jotka vuorovaikuttavat kohinasta muodostuneen fotonin kanssa. Kun pumppufotonien taajuus on sama, kutsutaan ilmiötä degeneroiduksi neliaaltosekoitukseksi [52].

Tähän asti käsitellyt epälineaariset ilmiöt ovat olleet parametrisiä, eli prosesseissa materiaalin energiatila ei muutu. Raman-sironnassa fotonit ja materiaalin vibraatiotilat vaihtavat



Kuva 3.3. Neliaaltosekoituksen periaate havainnollistettuna a) energiatasodiagrammin ja b) intensiteettispektrin avulla. Kolme fotonia taajuuksilla ν_{p1} , ν_{p2} ja ν_s vuorovaikuttavat keskenään muodostaen uuden fotonin taajudella ν_j . Taajuuskomponentit voivat edelleen vuorovaikuttaa eri taajuuksien yhdistelmillä ja muodostaa uusia sivukaistoja. Osa neliaaltosekoituksen fotoneista voi muodostua kohinasta, jolloin prosessia kutsutaan modulaatioepästabiilisuudeksi.

energiaa epäelastisessa törmäyksessä eikä fotonien energia säily. Tämän vuoksi Raman-sironta on epäparametrinen prosessi. Törmäyksessä fotonin taajuus muuttuu siten, että foton joko saa (Anti-Stokes) tai luovuttaa (Stokes) materiaalin vibraatiotilan verran energiaa. Huoneenlämpötilassa Stokes-sironta on huomattavasti voimakkaampaa. Spontaani Raman-sironta on heikko ilmiö, mutta sitä on mahdollista vahvistaa ohjaamalla intensiivisen pumppuaallon kanssa materiaaliin myös Stokes-aallon taajuutta vastaava säde. Tällöin pumppuaallon energia voi siirtyä eksponentiaalisesti Stokes-aallolle. Ilmiötä kutsutaan stimuloituksi Raman-sironnaksi (Stimulated Raman Scattering, SRS). Käytännössä alkuperäinen Stokes-aalto syntyy materiaaliin normaalin Raman-sironnan kautta eli stimuloitu Raman-sironta on satunnainen, kohinasta käynnistyvä prosessi. [50, 52]

3.2 Superjatkumon muodostuminen

Superjatkumon muodostuminen (Supercontinuum Generation, SCG) on prosessi, jossa pumppulaserin kapeakaistainen säteily levenee spektrisesti edetessään väliaineessa, yleensä optisessa kuidussa. Spektrinen leveneminen on seurausta edellisessä alaluvussa esitellyistä vuorovaikutuksista. Pumppulähteinä käytettyjen jatkuvatoimisten tai pulssitettujen lasereiden korkea intensiteetti mahdollistaa uusien taajuuksien tehokkaan luomisen [55], jota optisten kuitujen pitkä optinen matka sekä pienet häviöt edelleen tehostavat [52]. Lisäksi kuitujen avulla voidaan rakentaa pienikokoisia ja helposti muokattavia valonlähteitä. Pumppulaserin ja optisen kuidun ansiosta superjatkumolla on korkea paikkakoherenssi, ja lisäksi aikakoherenssia ja spektristä stabiilisuutta voidaan kontrolloida pumppulaserin avulla [52]. Piioksidista valmistettu fotonikidekuitu (Photonic Crystal Fiber, PCF) mullisti alan vuonna 2000, koska sillä saatiin ensimmäisestä kertaan muodostettua superjatkumo ultraviolettista lähi-infrapunaan saakka [55]. Fotonikidekuidun dimensioita muuttamalla dispersioprofiilia voidaan säätää ja siten tehostaa epälineaarisia prosesseja [13, 52].

Taulukko 3.1. Superjatkumon muodostumisen dynamiikan toiminta-alueet jaoteltuna pumppupulssin keston ja optisen kuidun dispersioalueen perusteella. Muokattu lähteestä [52].

	Lyhyet pulssit	Pitkät pulssit
Anomaalinen	Solitonit	Modulaatioepästabiilius
	Dispersiiviset aallot	Solitonidynamiikka
Normaali	Itseisvaihemodulaatio	Stimuloitu Raman-sironta
	Neliaaltosekoitus	Neliaaltosekoitus

Superjatkumon muodostaminen on käytännössä varsin yksinkertaista, mutta sen muodostava fysikaalinen dynamiikka on monimutkainen ja se sisältää edellä käytyjä lineaarisia ja epälineaarisia ilmiöitä. Dynamiikkaan vaikuttavat vahvasti dispersioalue (normaali/anomaalinen) sekä pumppupulssien ajallinen kesto. Pulssit jaetaan tavallisesti lyhyisiin ja pitkiin pulsseihin, jotka erotellaan femto- ja pikosekuntipulssien välissä [13]. Superjatkumon muodostumisen dynamiikka voidaankin karkeasti jakaa neljään toiminta-alueeseen, jotka on esitetty taulukossa 3.1.

Anomaalisella alueella superjatkumon muodostuminen linkittyy vahvasti solitoneihin. Optiset solitonit ovat väliaineessa pitkiä matkoja vääristymättä eteneviä aaltoja, jotka muodostuvat itseisvaihemodulaation ja anomaalisen dispersion kumotessa toisensa. Tällöin siis pulssin muoto pysyy vakiona tai moduloituu jaksollisesti sekä ajallisesti että spektrisesti. Analyytisesti solitonit ovat ratkaisuja epälineaariseen Schrödingerin yhtälöön. Ratkaisuja on useita ja niitä kuvataan solitonin asteella N . Solitonin aste määräytyy pulssin ja kuidun parametreista $N = \sqrt{\gamma P_0 T_0^2 / |\beta_2|}$, jossa P_0 on pulssin huipputeho ja T_0 kuvaa pulssin ajallista kestoa. Epälineaarinen vakio γ riippuu muun muassa kuidun epälineaarisesta taitekerroimesta sekä moodin efektiivisestä pinta-alasta. Yhtälöstä nähdään, että korkeamman asteen solitoneja saadaan pulssin tehoa ja ajallista kestoa kasvattamalla. [13, 52]

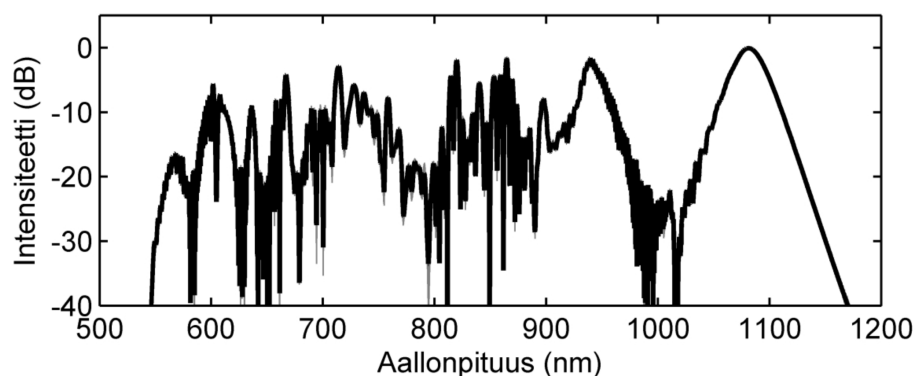
Ensimmäisen asteen solitoni ($N = 1$) etenee väliaineessa muuttumatta. Korkeamman asteen solitonit ($N \geq 2$) sen sijaan muuttavat ajallista ja spektristä muotoaan jaksollisesti, mitä kutsutaan hengittämiseksi. Käytännössä korkean asteen solitonit ovat olennaisesti epästabiileja ja häiriö hajottaa ne helposti ensimmäisen asteen solitoneiksi, joiden amplitudi on pienempi. Ilmiötä kutsutaan solitonifissioksi, jonka aiheuttajana toimiva häiriö on usein korkean asteen dispersio tai stimuloitu Raman-sironta. Solitonifissio tapahtuu yleensä etäisyydellä, jolla solitoni saavuttaa kaistanleveytensä maksimin. Tätä etäisyyttä kutsutaan fissiomatkaksi, joka kasvaa pulssin ajallisen keston kasvaessa $L_{fiss} \sim T_0^2 (|\beta_2| N)^{-1}$. [13]

Ensimmäisen asteen solitonin edetessä lähellä nolladispersioaallonpituutta osa solitonin spektristä voi ulottua normaalin dispersion alueelle. Tällöin solitoni voi luovuttaa energiaansa niin kutsutulle dispersiiviselle aallolle. Solitoni voi myös edetessään siirtää keskiaallonpituuttaan suuremmille aallonpituuksille itseistaajuussiirron kautta. Prosessissa stimuloitu Raman-sironta siirtää pulssin energiaa korkeilta taajuuksilta matalille, jos solitonin spektri on merkittävästi päällekkäin Raman-vahvistuksen kaistan kanssa. [52]

Lyhyillä pulsseilla pumpatessa anomaalisen dispersion alueella, pulssien energia riittää muodostamaan korkean asteen solitoneja, jotka käyvät läpi symmetrisen spektrisen levenemisen ja ajallisen supistumisen vaiheet [56]. Solitonit kuitenkin hajoavat fissiomatkan jälkeen ensimmäisen asteen solitoneiksi, jotka lähellä nolladispersioaallonpituutta muodostavat dispersiivisiä aaltoja ja leventävät spektriä matalille aallonpituuksille. Samanaikaisesti solitonien itseisvaihesiirtymä aiheuttaa spektrin levenemisen myös pidemmille aallonpituuksille. Fissioprosessissa muodostuneilla solitoneilla on erisuuret amplitudit, jolloin itseisvaihesiirtymän tahti on jokaiselle solitonille eri. Tämän vuoksi matalilla solitoniasteilla muodostunut superjatkumo ei ole täysin tasainen vaan siinä on näkyvissä piikkejä yksittäisistä solitoneista. Sen sijaan korkeilla solitoniasteilla spektristä saadaan varsin tasainen. Pidemmällä etenemismatkoilla solitonit voivat edelleen vuorovaikuttaa dispersiivisten aaltojen kanssa ristivaihemodulaation ja neliaaltosekoituksen kautta. [52]

Normaalin dispersion alueella, lyhyillä pulsseilla pumpatessa, itseisvaihemodulaatio ja neliaaltosekoitus aiheuttavat spektrisen levenemisen. Itseisvaihesiirto leventää ensin spektriä symmetrisesti ja yhtäjaksoisesti. Levenneen spektrin komponentit keskeltä ja sivulta vuorovaikuttavat neliaaltosekoituksen kautta ja leventävät spektriä edelleen [57]. Muodostuneen superjatkumon spektri on kapeampi kuin anomaalisella alueella pumpatessa, mutta toisaalta spektri on tasaisempi. Lisäksi superjatkumo muodostuu lyhyellä, vain muutaman senttimetrin, vuorovaikutusmatkalla. [52]

Lyhyillä pulsseilla muodostetun superjatkumon spektriä on havainnollistettu kuvassa 3.4, jossa on mallinnettu 500 yksittäisen femtosekuntipulssin levennyttä spektriä. Yksittäiset spektrit ovat piirretty ohuella harmaalla viivalla ja keskiarvospektri paksulla mustalla viivalla. Pumpuaallonpituus on anomaalisella alueella lähellä kuidun nolladispersioaallonpituutta. Spektristä on selvästi havaittavissa yksittäisten solitonien aiheuttama epätasaisuus. Lisäksi spektri on pulssista pulssiin hyvin stabiili. Lyhyillä pulsseilla pumpatessa levenemismekanismi sekä normaalilla että anomaalisella alueella ovat koherentteja, minkä johdosta jokainen pulssi leventää spektriä likimain samalla tavalla.

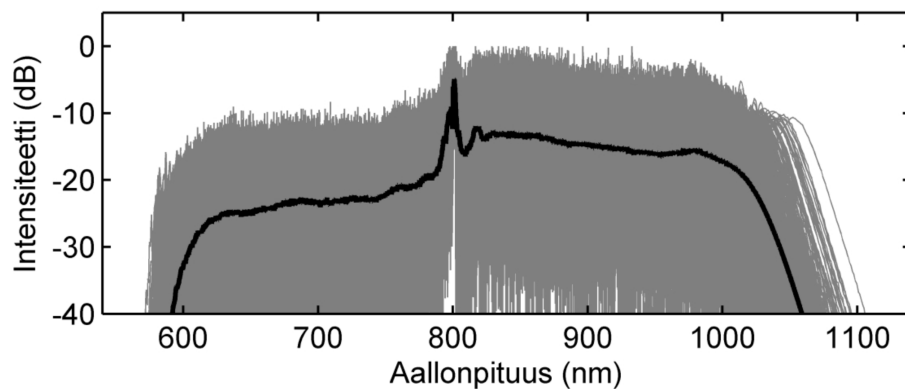


Kuva 3.4. 500 mallinnettua femtosekuntipulssin synnyttämää spektriä piirrettynä päällekkäin (ohut harmaa). Paksu musta viiva on keskiarvo yksittäisistä spektreistä. Matalasta solitoniasteesta johtuen spektrissä on näkyvissä piikkejä yksittäisistä solitoneista. Koherentin levenemisprosessin vuoksi jokainen pulssi levenee lähes identtisesti. [58]

Kun anomaalisella alueella pumpataan lyhyiden pulssien sijasta pitkillä pulsseilla, muodostuvien solitonien aste on korkeampi. Solitonifissio on tällöin kuitenkin vähemmän merkittävä ilmiö, sillä fissiomatka kasvaa pulssin ajallisen keston kanssa. Tällöin modulaatioepästabiilius hajottaa pulssin ensimmäisen asteen solitoneiksi ennen solitonifission tapahtumista. Modulaatioepästabiilisuudesta muodostuneet solitonit jatkavat levenemistä solitonidynamiikan mekanismeilla, muun muassa dispersiivisten aaltojen ja itseisvaihesiirron kautta. [13]

Pitkät pulssit normaalin dispersion alueella levenevät pääasiassa neliäaltosekoituksen ja stimuloitun Raman-sironnan kautta. Kaukana nolladispersioaallonpituudesta stimuloitu Raman-sironta hallitsee, koska parametriset sivukaistat ovat liian kaukana pumpusta. Sen sijaan nolladispersioaallonpituuden lähistöllä parametrinen vahvistus ylittää Raman-vahvistuksen ja neliäaltosekoituksen merkitys kasvaa [56]. Levenemisen jatkuessa anomaaliselle alueelle solitonit alkavat vaikuttaa levenemisdynamiikkaan [13]. Anomaalisella alueella leveneminen on tehokkaampaa kuin normaalilla alueella, sillä vaihesovitus toteutuu automaattisesti. [52].

Kuvassa 3.5 on mallinnettu 500 pikosekuntipulssin spektrinen leveneminen pumpatesa anomaalisella alueella lähellä nolladispersioaallonpituutta. Spektri on huomattavan epästabiili pulssista pulssiin. Tämä on tyypillistä pitkillä pulsseilla pumpatessa, sillä sekä normaalin (stimuloitu Raman-sironta) että anomaalisen (modulaatioepästabiilius) dispersion alueella levenemisprosessi käynnistyy kohinasta. Tämän johdosta jokainen pulssi kokee erilaisen levenemisprosessin, spektri vaihtelee pulssista pulssiin ja superjatkumo on hyvin epästabiili. Toisaalta keskiarvoinen spektri on hyvin tasainen verrattuna kuvan 3.4 spektriin verrattuna. Mallinuksissa käytetyt tarkat parametrit ovat saatavilla lähteessä [58].



Kuva 3.5. 500 mallinnettua pikosekuntipulssin synnyttämää spektriä piirrettynä päällekkäin (ohuet harmaat viivat). Paksu musta viiva on keskiarvo yksittäisistä spektreistä. Levenemisprosessien epäkoherentista luonteesta johtuen spektri on pulssista pulssiin hyvin epästabiili, mutta toisaalta keskiarvoistettuna tasainen. [58]

Superjatkumon ainutlaatuiset ominaisuudet, kuten korkea paikkakoherenssi, kirkkaus ja laajakaistaisuus, tekevät siitä potentiaalisen työkalun moniin sovelluskohteisiin. Erityisesti superjatkumon etuna on sen ominaisuuksien räätälöinti pumppulähteen ja optisen

kuidun parametrien avulla. Esimerkiksi metrologiassa vaaditaan korkeaa koherenssia ja stabiilisuutta, joita voidaan säätää pääasiassa pumppupulssin keston avulla. Lisäksi metrologiassa, kuten monissa muissakin sovelluskohteissa, vaaditaan laajaa aallonpituuskaistaa, johon vaikuttavat muun muassa pulssin energia ja pumppuaallonpituuden suhde kuidun dispersioprofiiliin. [59]

Optisen kuidun pituudella voidaan vaikuttaa sekä koherenssiin että laajakaistaisuuteen. Nämä ominaisuudet ovat optimaaliset kuidun pituuden vastatessa fissiomatkaa [59]. Jos kuidun pituus on fissiomatkaa lyhyempi, superjatkumon aallonpituuskaista ei saavuta maksimiaan. Päinvastaisessa tilanteessa aallonpituuskaista saattaa kasvaa, mutta koherenssi heikentyy. Optisen kuidun materiaalilla, dispersioprofililla ja pulssin energialla voidaan vaikuttaa muodostuvan spektrin tasaisuuteen, leveyteen ja muotoon. Erityisesti spektroskoopiassa tasaisen spektrisen tehotiheyden räätälöinti tietyllä aallonpituusalueella on usein stabiilisuutta tärkeämpi vaatimus.

3.3 Taajuuskampa

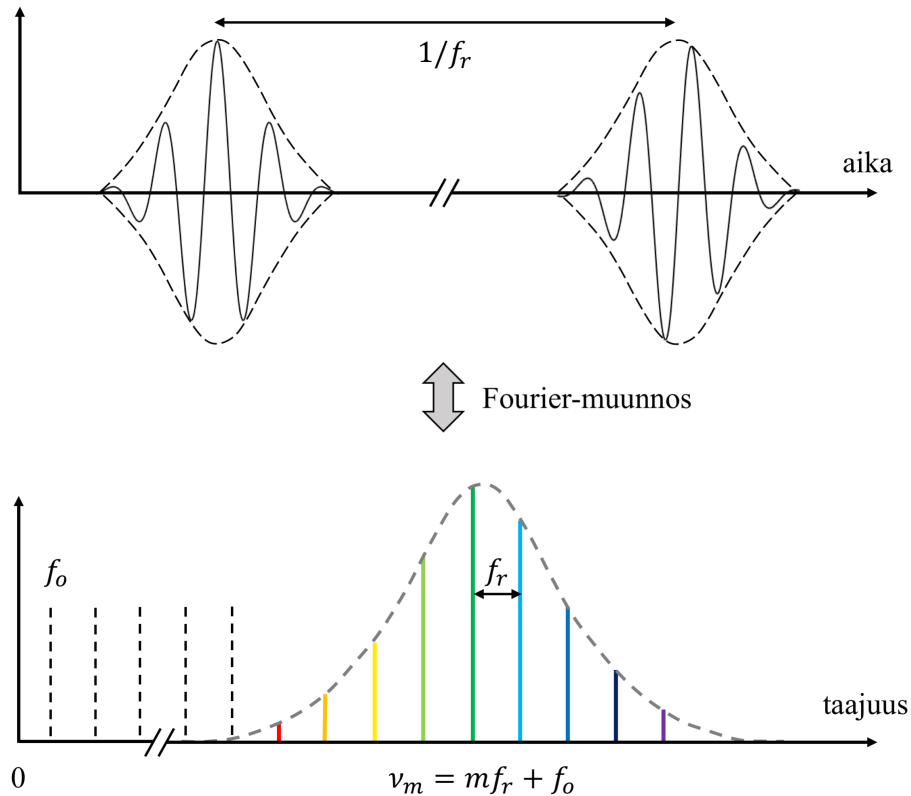
Superjatkumon lisäksi toinen merkittävä kirkas ja laajakaistainen valonlähde on optinen taajuuskampa, joka koostuu tasavälisistä taajuuskomponenteista [14]. Alkujaan taajuuskampa muodostettiin usein moduloimalla jatkuvatoimista laseria elektro-optisesti [60], mutta nykyisin yleisin tapa on käyttää muotolukitun laserin femtosekuntipulsseja [61]. Ultralyhyiden pulssien ja taajuuskamman yhteyttä on havainnollistettu kuvassa 3.6, jossa esitetään pulssit sekä aika- että taajuustasossa. Luvun 2.3 mukaisesti Fourier-muunnos yhdistää aika- ja taajuustason toisiinsa.

Muotolukittu laser tuottaa lyhyitä pulsseja lukitsemalla laserin pitkittäismuotojen (engl. longitudinal mode) suhteelliset vaiheet [62]. Tällöin pitkittäismuodot interferoivat vahvistavasti tasaisin välein ja muutoin yhteisvaikutus on lähellä nollaa. Näin voidaan muodostaa ajallisesti erittäin lyhyitä pulsseja, jotka koostuvat lukuisista taajuuskomponenteista. Komponenttien välityksen määrää laserin toistotaajuus eli kaviteetin pituus. Taajuuskamman luomisessa pyritään tuottamaan mahdollisimman lyhyitä pulsseja, koska tällöin pulssi sisältää useampia taajuuskomponentteja ja spektristä saadaan leveä.

Taajuuskamman taajuuskomponentit ν_m voidaan esittää yhtälöllä

$$\nu_m = f_o + m f_r, \quad (3.2)$$

jossa $f_o < f_r$ on poikkeamataajuus (Carrier Frequency Offset, CFO), f_r on kaviteetin määräämä laserin toistotaajuus eli toisin sanoen taajuuskomponenttien välitys ja kertaluku m on suuri ($\approx 10^5 - 10^6$) kokonaisluku [14]. Yhtälöä voidaan ajatella kahden radiotaajuuden kuvantumisena optiseksi taajuudeksi. Taajuuskamman komponentit eivät siis ole suoraan laserin toistotaajuuden monikertoja, vaan ne ovat siirtyneet taajuudella f_o , kuten kuvasta 3.6 nähdään. Tämä johtuu siitä, että lyhyillä pulsseilla ryhmä- ja vaihenopeus



Kuva 3.6. Muotolukitun laserin aicasignaali ja sitä vastaava taajuusesitys, jotka ovat kytköksissä toisiinsa Fourier-muunnoksen kautta. Muotolukitun laserin pulssit ovat lyhyitä ja vierekkäisten pulssien etäisyys toisistaan on ajallisesti toistotaajuuden käänteisluku. Pulssit koostuvat useista taajuuskomponenteista, joiden tasaisen välityksen määrittää kaviteetin pituus eli toisin sanoen laserin toistotaajuus. Taajuustasossa havaittavissa oleva poikkeamataajuus f_o on aikatasossa seurausta siitä, että kantoaallon ja verhokäyrän eri etenemisnopeudet aiheuttavat niiden välille vaihe-eroa.

ovat kaviteetin sisällä erisuuret. Tällöin kantoaallon ja pulssin verhokäyrän vaihe muuttuu pulssien välillä, mitä on havainnollistettu kuvan 3.6 yläosassa. Jos peräkkäisten pulssien kantoaaltojen vaihe-ero on $\Delta\phi$, poikkeamataajuus saadaan $f_o = \Delta\phi f_r / 2\pi$. [62]

Taajuuksiin f_r ja f_o vaikuttavat kaviteetin olosuhteet sekä laitteiston kohinalähteet, kuten mekaaninen värähtely, lämpötilavaihtelut ja pumpun intensiteettimelu [63]. Tällöin stabiloimattomassa systeemissä taajuuskomponenttien paikat liikkuvat jatkuvasti. Sovelluskohteissa taajuuskamman täytyy kuitenkin olla stabiili ja taajuuskomponenttien sijainnit tarkasti tiedossa. Taajuuden f_r stabilointi on suhteellisen yksinkertaista, sillä vierekkäisten taajuuskomponenttien huojuntataajuutta voidaan mitata valoilmaisimella. Kaviteetin pituutta säätämällä toistotaajuutta voidaan kontrolloida tarkasti [54].

Yleisin tekniikka poikkeamataajuuden stabiloimiseksi on niin kutsuttu $f - 2f$ interferometri, jota kutsutaan myös itseisvertailumenetelmäksi. Se perustuu taajuuskomponenttien vertailuun kamman matalien taajuuksien ja korkeiden, noin kaksinkertaisten taajuuksien välillä. Merkitään matalaa taajuuskomponenttia $v_m = f_o + m f_r$ ja vastaavasti muotolukua $2m$ vastaavaa taajuuskomponenttia $v_{2m} = f_o + 2m f_r$. Taajuus f_o määritetään kahdentamal-

la taajuus v_m epälineaarisessa väliaineessa ja mittaamalla huojuntataajuus, joka vastaa erotusta $2v_m - v_{2m} = f_o$. Käytännössä kaviteetin peilin avulla voidaan kontrolloida myös poikkeamataajuutta, jos siirtämisen (toistotaajuuden stabilointi) lisäksi peiliä voidaan myös kallistaa. Stabilointi toteutetaan hajottamalla pulssin taajuudet avaruudellisesti peilille kahdella prismalla. Peilin kallistaminen muuttaa tällöin verhoaallon eli pulssin vaihetta, mikä vaikuttaa sekä toisto- että poikkeamataajuuteen. [62]

Itseisvertailumenetelmä vaatii laajakaistaisen, yli oktaavin levyisen taajuuskamman. Leveyden käsitteenä oktaavi tarkoittaa, että lähteen korkein taajuus on kaksinkertainen verrattuna pienimpään taajuuteen. Muotolukitulla laserilla muodostetun taajuuskamman kaistanleveys ei tähän yksistään riitä, vaan spektriä täytyy leventää erikseen. Usein leveneminen toteutetaan kaviteetin ulkopuolella optisessa kuidussa itseisvaihemodulaation avulla. Eri-tyisesti fotonikidekuitujen räätälöinti mahdollistaa spektrin tehokkaan levenemisen [64]. Taajuuskamman spektrinen leveneminen voidaan toteuttaa myös kaviteetin sisällä, ja myös tällä tekniikalla on mahdollista saavuttaa yli oktaavin kaistanleveys [65].

Muotolukitun laserin lisäksi toinen yleinen tapa taajuuskamman luomiseksi on ohjata jatkuvatoiminen laser mikroresonaattoriin, jossa neliäaltosekoitus aiheuttaa uusien taajuuskomponenttien synnyn [66]. Koska neliäaltosekoitus perustuu Kerr-ilmiöön, kutsutaan näin muodostunutta taajuuskampaa usein Kerr-kammaksi [67]. Ensimmäiset sivukaistat muodostuvat degeneroidulla neliäaltosekoituksella, jossa kaksi pumppufotonia luovuttavat energiansa signaali- ja jäännösfotonille. Tämän jälkeen myös sivukaistat voivat vuorovaikuttaa toistensa kanssa ja muodostaa lisää uusia taajuuksia, mitä kutsutaan kaskadineliäaltosekoitukseksi. Sivukaistojen tehotason saavuttaessa kaviteetin sisällä olevan pumpun tehotason, kaskadineliäaltosekoitus dominoi uusien sivukaistojen luomista. Tällöin sivukaistojen taajuusvälitys pysyy vakiona [61].

Mikroresonaattorin pieni koko mahdollistaa korkeat toistotaajuudet (10–100 GHz), joihin muotolukituilla lasereilla ei päästä. Lisäksi mikroresonaattorin pieni koko ja materiaali tehostavat kolmannen asteen epälineaarista prosessia [66]. Dispersio on merkittävin taajuuskamman leveyttä rajoittava tekijä, minkä vuoksi Kerr-kammat luodaan yleensä pumppulaserin 1550 nm:n aallonpituudella piioksidiresonaattorissa. Tällöin voidaan muodostaa yli oktaavin levyinen taajuuskampa. Kamman lukitseminen onnistuu hyödyntämällä kaviteetin intensiteettiriippuvaista kierrosaikaa (f_r :n stabilointi) ja säätämällä pumpputaajuutta suhteessa resonanssimoodiin (f_o :n stabilointi). [61]

Muotolukitulla laserilla on toistaiseksi muodostettu taajuuskampoja korkeimmillaan noin $2,8 \mu\text{m}$:in asti. Kerr-kammoilla on päästy korkeampiin aallonpituuksiin, mutta mikroresonaattorista johtuva suuri taajuusvälitys ei ole hyvän resoluution spektroskopiassa toivottava ominaisuus. Muotolukitun laserin taajuuskampa on kuitenkin mahdollista siirtää lähi-infrapunalta keski-infrapuna-alueelle erotustaajuuden muodostusprosessin tai OPO:n avulla. OPO:ta käytettäessä kaviteetin pituus täytyy sovittaa muotolukitun laserin kanssa, jotta pulssit kohtaavat avaruudellisesti toisensa epälineaarisessa väliaineessa. Femtosekuntipulssien pituus on vain mikrometrien suuruusluokkaa, minkä johdosta sovitus on

hyvin haastavaa. Kun OPO:n pumppuna on taajuuskampa, myös signaali ja jännös ovat taajuuskampoja, joiden toistotaajuus on tyypillisesti identtinen pumppulaserin kanssa. [54]

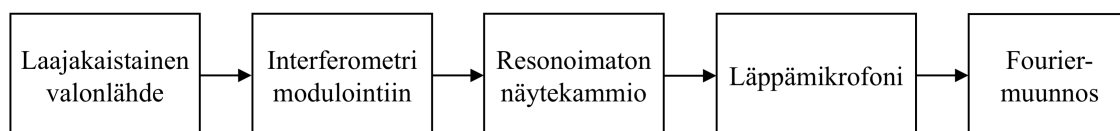
Ainutlaatuisista ominaisuuksista johtuen taajuuskammoilla on paljon sovelluskohteita, joista yksi merkittävimmistä on metrologia [14]. Taajuuskampaa voidaan käyttää optisena viivaimena eli sen avulla voidaan selvittää tarkasti mikä tahansa taajuuskamman kaistalla oleva tuntematon optinen taajuus. Tuntemattoman taajuuden ja kamman interferenssi voidaan mitata tavallisella valoilmaisimella. Matalin huojuntataajuus kertoo tuntemattoman taajuuden etäisyyden lähimpään kamman taajuuskomponenttiin. Tuntematon taajuus tiedetään usein etukäteen tarkkuudella, josta voidaan päätellä tämä lähin taajuuskomponentti. Lopuksi täytyy selvittää, onko tuntematon taajuus lähimmän komponentin ylä- vai alapuolella. Tämä voidaan ratkaista huojuntataajuutta muuttamalla esimerkiksi tuntematonta taajuutta tai taajuuskamman sijaintia säätämällä. [62]

Muita taajuuskampojen sovelluskohteita ovat muun muassa suuren tarkkuuden spektroskopia [64], atomikellot [68], etäisyysmittaukset [69] ja tietoliikenne [70]. Sovelluksesta riippuen taajuuskamman tärkeimmät parametrit ovat sen taajuuskaista ja kaistanleveys, taajuuskomponenttien välitys, stabiilius sekä teho taajuuskomponenttia kohti. Lisäksi taajuuskamman kaistan laaja säädettävyys on hyödyllistä esimerkiksi spektroskopiassa. Muotolukitulla laserilla ja mikroresonaattorilla muodostettujen taajuuskampojen suurimmat erot ovat laitteistojen koossa sekä taajuuskomponenttien välityksessä. Esimerkiksi tietoliikenteessä taajuuksien välitys täytyy olla tarpeeksi suuri [61], kun taas spektroskopiassa ja metrologiassa tiheä taajuuskampa on usein parempi.

4. MITTALAITTEISTOT JA NIIDEN TOIMINTA

4.1 Laajakaistaisen fotoakustiikan mittausperiaate

Tässä työssä käytettiin kahta fotoakustisen spektroskopian mittalaitteistoa, joiden toimintaperiaatteet ovat pääpiirteissään samanlaiset. Käytetty periaate hyödyntää Fourier-muunnosspektroskopiaa, jolloin menetelmässä yhdistyvät laajakaistaisuus ja korkea selektiivisyys lyhyeen mittausaikaan sekä hyvä herkkyys yksinkertaiseen laitteistoon. Skemaattinen kuva mittausperiaatteesta on esitetty kuvassa 4.1.



Kuva 4.1. Skemaattinen kuva mittalaitteistosta. Laajakaistainen valonlähde ohjataan interferometriin, jossa peilin liikkeellä lähteen jokainen aallonpituus moduloituu omalla taajuudella. Resonantomattomassa näytekammiossa moduloitu valo aiheuttaa absorptiota ja termistä purkautumista useiden akustisten aaltojen kautta. Läppämikrofoni havaitsee lukuisat paineaallot samanaikaisesti ja tietokone Fourier-muuntaa saadun interferogrammin fotoakustiseksi spektriksi.

Työssä käytettiin kolmea erityyppistä laajakaistaista valonlähdettä: infrapunasäteilijää, superjatkumoa ja taajuuskampaa. Merkittävin osa kaikkien lähteiden säteilytehosta on lähi- ja keski-infrapuna-alueella. Spektroskopian kannalta tämä aallonpituusalue on suotuista, sillä keski-infrapunalla sijaitsevat monien molekyylien normaalivibraatiomuodot, jotka absorboivat voimakkaasti valoa. Lähi-infrapuna-alueella sen sijaan sijaitsevat hieman heikommat normaalivibraatioiden yhdistelmämuodot. Infrapuna-alue mahdollistaa siis herkemman laitteiston eli pienempien pitoisuuksien mittaamisen verrattuna näkyvän valon alueeseen. Lisäksi kaasumaisissa näytteissä vibraatiokeskitys sisältää myös rotaatiotilojen hienorakenteen, joka edistää aineen tunnistusta ja sisältää tietoa muun muassa näytteen olosuhteista.

Laajakaistaista valonlähdettä moduloidaan Michelson-tyyppisellä interferometrillä, joka moduloi valonlähteen jokaista aallonpituutta omalla taajuudellaan. Tämä modulointitapa mahdollistaa laajakaistaisen fotoakustisen spektrin nopean mittaamisen hyvällä resoluutiolla. Modulointitaajuuksia määrittää peilin nopeus, jonka vertailukohtana käytetään stabiilia referenssilaseria. Peilin nopeuden monitorointi on välttämätöntä mitatun fotoakustisen spektrin taajuuskalibroimiseksi. Peilin nopeus valittiin siten, että modulointitaajuuksilla mikrofoniin vaste on optimaalinen.

Moduloitu laajakaistainen valo ohjataan sylinterin muotoiseen resonoimattomaan näytekammioon, eli modulointitaajuudet ovat matalampia kuin kammion alhaisin resonanssitaajuus. Syitä resonoimattoman operoinnin puolesta on useita. Satoja eri taajuuksia mitataan samanaikaisesti, jolloin kaikille taajuuksille on käytännössä mahdotonta suunnitella resonanssia. Kohtuullisen kokoisen (halkaisija ~ 5 mm) kammion resonanssitaajuudet ovat kymmenien kilohertsien suuruusluokkaa, joka on kaksi kertaluokkaa käytetyn mikrofonin ideaalisen taajuusvasteen yläpuolella. Lisäksi resonanssi on herkkä ympäristötekijöille kuten paineelle ja lämpötilalle, mikä monimutkaistaisi laitteistoa.

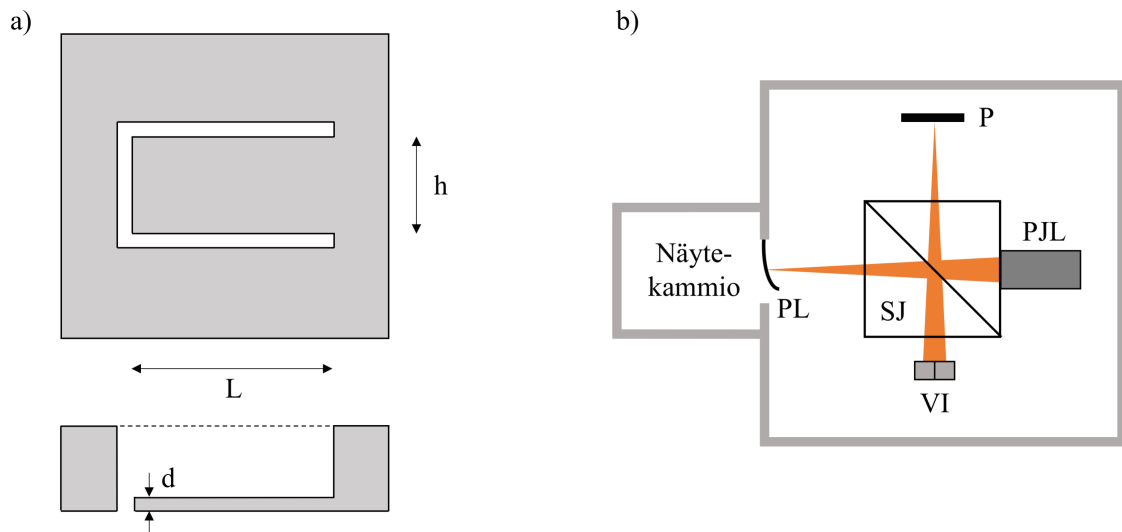
Näytekammiossa säteilyn kanssa kosketuksissa olevat materiaalit ovat potentiaalisesti merkittäviä kohinalähteitä, sillä laajakaistaisen säteilyn absorptio materiaaliin aiheuttaa fotoakustisen signaalin kaikilla absorboituvilla taajuuksilla. Tällöin fotoakustisen spektrin pohjataso nousee ja kohina lisääntyy. Tämän työn laitteistoissa säteily ohjataan kammioon bariumfluoridista (BaF_2) valmistetusta ikkunasta, joka on läpinäkyvä näkyvän valon alueelta keski-infrapunaan saakka. Alumiinista valmistetut näytekammiot ovat sisältä kultapäälystettyjä, jotta seiniin osuva valo heijastuisi mahdollisimman tehokkaasti absorboitumisen sijasta. Kulta heijastaakin hyvin suuren osan infrapunasäteilyä. Ikkunan ja seinän lisäksi kohinasignaalia voi muodostua myös kammion sisälle päässeestä pölystä, mitä varten laitteistot on varustettu pölysuodattimilla.

Työssä käytetyt laitteistot mahdollistavat näytekammion paineen ja lämpötilan kontrolloinnin. Korkeaa lämpötilaa voidaan käyttää minimoimaan kammion seiniin adsorboituvaa vesihöyryä, joka monia aineita mitatessa ei ole toivottavaa. Alipaine puolestaan kaventaa rotaatio-vibraatiopiikkejä, mikä parantaa selektiivisyyttä hyviä resoluutiota käytettäessä. Tässä työssä näytteinä käytettiin metaania ja vesihöyryä kaasumaisessa olomuodossa. Lisäksi valonlähteen säteily sijaitsi infrapuna-alueella, jolloin ei-säteilevän purkautumisen elin aika on noin seitsemän kertaluokkaa lyhyempi kuin säteilevän purkautumisen elin aika [71, 72]. Tällöin yhtälön 2.5 mukaisesti ei-säteilevän purkautumisen kvanttihyötysuhde on lähes 100 % ja absorboitunut energia siirtyy tehokkaasti paineaalloksi. Näytekaasut saatiin virtaamaan mittauskammioon massavirtaussäätimen sekä laitteistoissa olevien kaasukytkentöjen ja pumpun avulla.

Paineaaltojen havaitsemiseen käytettiin läppämikrofonia, joka on kiinnitetty näytekammion keskiosaan. Läppämikrofoni soveltuu hyvin laajakaistaiseen mittaukseen ja lisäksi sen vaste paineeseen on lineaarinen laajalla toiminta-alueella [38]. Sen toimintaa kuvataan tarkemmin seuraavassa alaluvussa. Kun laajakaistainen valo absorboituu näytteeseen useilla modulointitaajuuksilla, läpän siirtymästä tallennetaan interferogrammisignaali, joka sisältää kaikkien absorboituvien aallonpituuksien modulointitaajuudet. Analogisen vahvistuksen ja digitaalisen muunnoksen jälkeen interferogrammi Fourier-muunnetaan taajuustasoon fotoakustiseksi spektriiksi. Referenssilaserin avulla akustiset taajuudet voidaan muuttaa näytekaasun todelliseksi spektriiksi.

4.2 Akustisten aaltojen havaitseminen läppämikrofonilla

Läppämikrofoni perustuu piistä valmistettuun painesensoriin, joka on yhdestä reunasta kiinni kehyksessä kuvan 4.2a mukaisesti. Erittäin ohut, $10\text{ }\mu\text{m}$:n paksuinen läppä taipuu herkästi paineaallon vaikutuksesta venymättä. Tämän johdosta piiläpän vapaan pään liike on kaksi kertaluokkaa suurempi kuin kapasitiivisen mikrofonin kalvon liike samalla painevaihtelulla [42]. Läpän muut dimensiot ovat millimetrien suuruusluokkaa, ja dimensioita muuttamalla resonanssitaajuutta voidaan säätää. Piiläppä on kiinni paksussa ($300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$) kehyksessä, joka muodostaa sille jäykän tukirakenteen. Kehyksen ja läpän välissä on kapea rako ($5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$). [46]

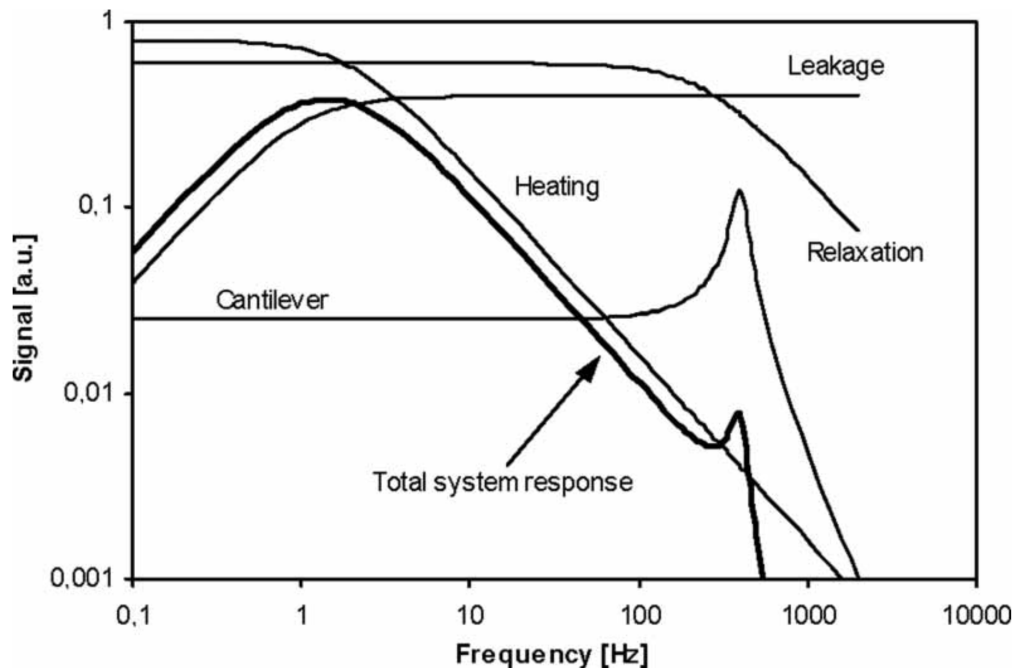


Kuva 4.2. Läppämikrofonin toiminta. a) Ohut ($d = 5\text{ }\mu\text{m}$) piiläppä on kiinnitetty yhdeltä sivulta paksuun ($300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$) kehykseen, jolloin läpän vapaa pää taipuu paineen vaikutuksesta. Läpän muut dimensiot ovat muutamia millimetrejä. Kehyksen ja läpän välinen rako on $5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$. b) Piiläpän (PL) taipumisen optinen lukeminen interferometrisesti puolijohdelaserin (PVL) ja säteenjakajan (SJ) avulla. Piiläppä toimii interferometrin liikkuvana peilinä ja toisessa haarassa on kiinteä peili (P). Läpän taipuminen muuttaa valoilmamaismien (VI) kohdalla olevaa interferenssikuvioita, jonka muutoksista voidaan laskea läpän siirtymä tarkasti.

Läpän liikettä mitataan interferometrisesti, mitä on havainnollistettu kuvassa 4.2b. Kulutapäällystetty piiläppä toimii interferometrin liikkuvana peilinä, jolloin paineen vaihtelut muuttavat haarojen välistä optista matkaeroa. Valoilmamaisimilla tämä nähdään interferenssikuvion muutoksena. Käytännössä valoilmamaisimena on useita valodiodeja, joiden avulla avaruudellinen interferenssikuvio on mahdollista mitata tarkasti. Tällä menetelmällä läpän siirtymä voidaan määrittää pikometrin tarkkuudella, mikä vastaa paineen muutosta 10^{-7} Pa ja lämpötilan muutosta 10^{-9} K [38].

Läppämikrofonin taajuusvaste on esitetty kuvassa 4.3, jossa systeemissä vaikuttavat mekanismit on myös eritelty logaritmisella asteikolla. Systeemin kokonaisvaste on piirretty paksulla viivalla. Piiläpällä on useita värähtelymoodeja, mutta tässä yhteydessä olemme kiinnostuneita vain taajuusalueesta ensimmäisen resonanssitaajuuden alapuolella. Tällöin

läppää voidaan arvioida yksiulotteisena harmonisena värähtelijänä, jonka taajuusvaste on hyvin tasainen resonanssitaajuuden alapuolella [46], kuten kuvasta 4.3 nähdään.



Kuva 4.3. Fotoakustisessa systeemissä vaikuttavien mekanismien taajuusvasteet ja systeemin kokonaisvaste. Huomaa kuvaajan logaritminen asteikko. Kokonaisvasteeseen vaikuttavat läpän värähtelyominaisuudet, kaasun vuotaminen läpän ja kehyksen välisestä raosta, lämmön johtuminen kammion seiniin sekä purkautumismekanismien elinajat. Kokonaisvasteen kuvaajasta nähdään, että ideaaliset modulointitaajuudet ovat läpän resonanssitaajuuden alapuolella. [46]

Piiläpän ollessa kahden kammion välissä sen taajuusvasteeseen vaikuttaa muitakin mekanismeja, joita muun muassa Kuusela et al. [46] ovat käsitelleet yksityiskohtaisesti. Matalilla taajuuksilla kaasun vuotaminen läpän ja kehyksen välisestä raosta vaimentaa läpän liikettä ja heikentää laitteiston herkkyyttä merkittävästi. Korkeilla taajuuksilla herkkyyttä puolestaan laskevat näytekaasua lämmittävien purkautumismekanismien elinajat sekä syntyneen lämmön johtuminen kammion seiniin. Kyseiset mekanismit huomioon ottavalla kokonaistaajuusvasteella on leveä huippu matalilla taajuuksilla ja kapeampi piikki piiläpän resonanssissa, jonka jälkeen vaste tippuu nopeasti. Ideaaliset modulointitaajuudet ovat siten resonanssiinkin alapuolella, suuruusluokaltaan satoja hertsejä.

Läppämikrofonitehosteisen fotoakustisen laitteiston kohinalähteet voidaan jakaa neljään osaan: kiihdytys-, akustinen, sähköinen ja Brownin kohina. Näistä perimmäinen fysikaalinen kohinalähde on Brownin kohina, joka johtuu lämpöliikkeen aiheuttamista molekyylien satunnaisista törmäyksistä läppään. Ilmiötä kutsutaan Brownin liikkeeksi. Brownin kohinaa voidaan vähentää muun muassa näytekammion tilavuutta pienentämällä ja läpän pinta-alaa suurentamalla. [46]

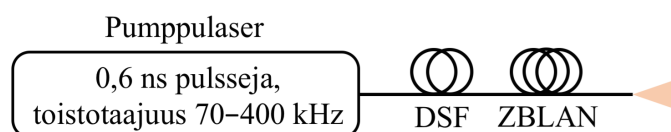
Systeemiin vaikuttavat mekaaniset ulkoiset häiriöt aiheuttavat kiihdytyskohinaa. Usein häiriöt ovat ympäristön värähtelyitä, jotka laitteen rakenteiden kautta pääsevät vaikuttamaan

näytekammioon ja siten piiläppään [46]. Kiihdytyskohinaa voidaan vähentää estämällä värähtelyiden pääsy näytekammioon esimerkiksi asettamalla kammio jousien tai pehmusteiden varaan. Lisäksi merkittävästä osasta kiihdytyskohinaa päästään eroon asettamalla läpän pinta pystysuuntaan, jolloin yleiset pystysuuntaiset värähtelyt eivät aiheuta läppään liikettä. Myös kaasun liike kammiossa aiheuttaa kiihdytyskohinaa, joka voidaan kuitenkin eliminoida ylimääräisellä tasapainokammioilla. Oikealla suunnittelulla tasapainokammio kompensoi kiihdyksen aiheuttaman kaasun liikkeen läppään.

Akustista kohinaa syntyy ympäristön akustisten aaltojen päästessä kammioon, mutta hyvällä eristyksellä tämä voidaan estää. Korkean taajuuden värähtelyt voivat kuitenkin yhä aiheuttaa akustista kohinaa, jos laitteessa on värähteleviä osia. Viimeisin kohinalähde on läppämikrofonin optisten komponenttien sähköinen kohina, joka koostuu pääasiassa laserin raekohinasta (engl. shot noise) sekä valoilmaisimen pimeävirrasta (engl. dark current). Käytännössä sähköinen kohina on selkeästi muita kohinalähteitä matalampi. Tällöin ulkoisen värähtelyt ja akustiset aallot eliminoimalla Brownin kohina on merkittävin kohinalähde. Huomioitavaa on, että Brownin ja akustisen kohinan sekä kiihdytyskohinan taajuusvaste on sama kuin signaalilla, jolloin resonanssissa myös kohina vahvistuu yhtä paljon kuin signaali.

4.3 Superjatkumon muodostus ja karakterisointi

Työssä käytetyt superjatkumot muodostettiin pulssitetulla pumppulaserilla ja kahdella epälineaarisella kuidulla kuvan 4.4 mukaisesti. Pumppulaserina oli vahvistinkytketty (engl. gain switched) kuitulaser (Keopsys KULT2), joka tuottaa alle nanosekunnin (0,6 ns) pulsseja 1547 nm:n aallonpituudella. Laserin toistotaajuus on säädettävissä ja siitä riippuu pulssin huipputeho, joka on kilowattien suuruusluokkaa. Toistotaajuutta muuttamalla voidaan muodostaa erilaisia superjatkumoa.



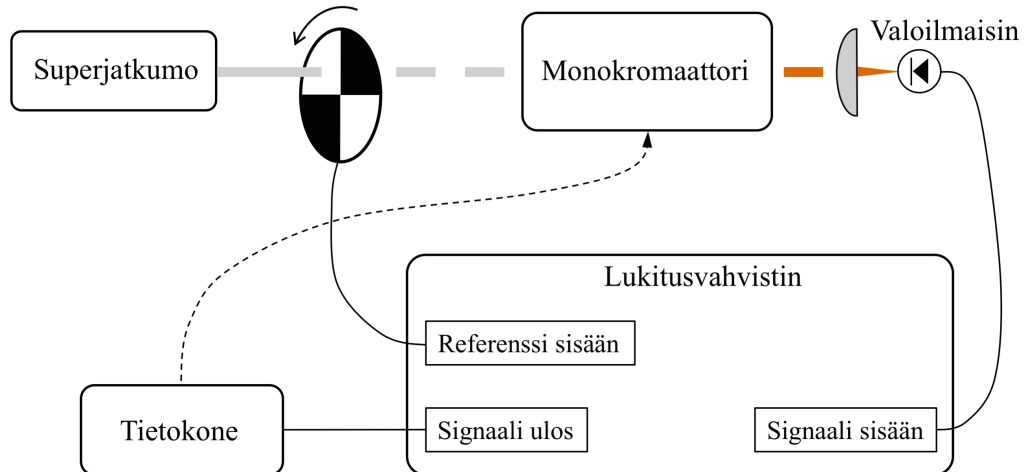
Kuva 4.4. Laitteisto superjatkumon muodostamiseen. Pumppulaser luo säädettävällä toistotaajuudella nanosekuntipulsseja, joiden spektri levenee dispersiosiiirrettyssä piioksidikuidussa (DSF) ja fluoridikuidussa (ZBLAN). Piioksidin absorptio-ominaisuuksien vuoksi optisia kuituja on kaksi.

Pumppulaserista pulssit johdetaan ensin piioksidista valmistettuun dispersiosiiirrettyyn kuituun (Dispersion Shifted Fiber, DSF), jonka pituus on 4 m, ytimen halkaisija 9 μm ja nolladispersioaallopituus 1510 nm. Pulssi etenee siis kuidun anomaalisen dispersion alueella, jolloin modulaatioepästabiilius hajottaa pulssit lukuisiksi solitoneiksi. Solitonit leventävät spektriä korkeammille aallonpituuksilla itseistaajuussiirron kautta. 2400 nm:n aallonpituuden jälkeen piioksidi alkaa kuitenkin voimakkaasti vaimentaa valoa, joten pulssit johdetaan fluoridista (ZBLAN) valmistettuun kuituun, koska fluoridi on läpinäkyvä noin

neljään mikrometriin saakka. Fluoridikuidun nolladispersioaallonpituus on 1620 nm, joten dispersioirretyn kuidun jälkeen merkittävä osa spektristä on fluoridikuidun anomaalisen dispersion alueella. Tällöin solitonit edelleen leventävät spektriä itseistajuussirrolla. [11]

Lopputuloksena 100 kHz:n toistotaajuudella muodostuu 900–3700 nm:n aallonpituusalueelle superjatkumo, jonka keskiarvoinen teho on 160 mW [11]. Toistotaajuutta nostamalla yksittäisen pulssin teho pienenee, jolloin spektrinen leveneminen heikentyy ja spektrinen tehotiheys pumpputaajuuden ympärillä kasvaa. Modulaatioepästabiilisuudesta johtuen superjatkumon spektri on hyvin epästabiili pulssien välillä. Keskiarvostettuna spektri on kuitenkin tasainen ja stabiili, mikä on spektroskopiassa välttämätöntä.

Muodostettujen superjatkumoiden spektrit mitattiin Czerny-Turner -tyyppisellä monokromaattorilla (Spectral Products DK480 1/2), jossa diffraktiohila erottelee aallonpituudet valoilmaisimelle. Laajakaistainen valo ohjataan laitteeseen kapeasta sisäänmenoraosta, jonka jälkeen valo kollimoidaan diffraktiohilalle. Diffraktiohila koostuu rinnakkaisista, säännöllisistä urista, joiden välitys on mikrometrin suuruusluokkaa [1]. Hila valmistetaan usein metallin pintaan, jolloin se toimii myös peilinä. Heijastushilaan osuvan valon heijastuskulma riippuu sen aallonpituudesta, jolloin kokoavan peilin ja ulostuloraon avulla voidaan laitteesta ohjata ulos kapea aallonpituusalue. Hilaa kääntämällä heijastuskulmaa ja siten mitattavaa aallonpituutta voidaan säätää. Sisäänmeno- ja ulostulorakoja säätämällä voidaan valita tutkittavan aallonpituusalueen leveys.



Kuva 4.5. Mittalaitteisto superjatkumon spektrin mittaamiseksi. Monokromaattorissa heijastava diffraktiohila hajottaa laajakaistaisen valon aallonpituudet eri suuntiin, jolloin hilaa kääntämällä kapean aallonpituuskaistain intensiteetti voidaan mitata valoilmaisimella. Signaalikohinasuhdetta voidaan parantaa moduloimalla säteilyä ja poimimalla mitatusta signaalista kyseinen taajuus lukitusvahvistimen avulla.

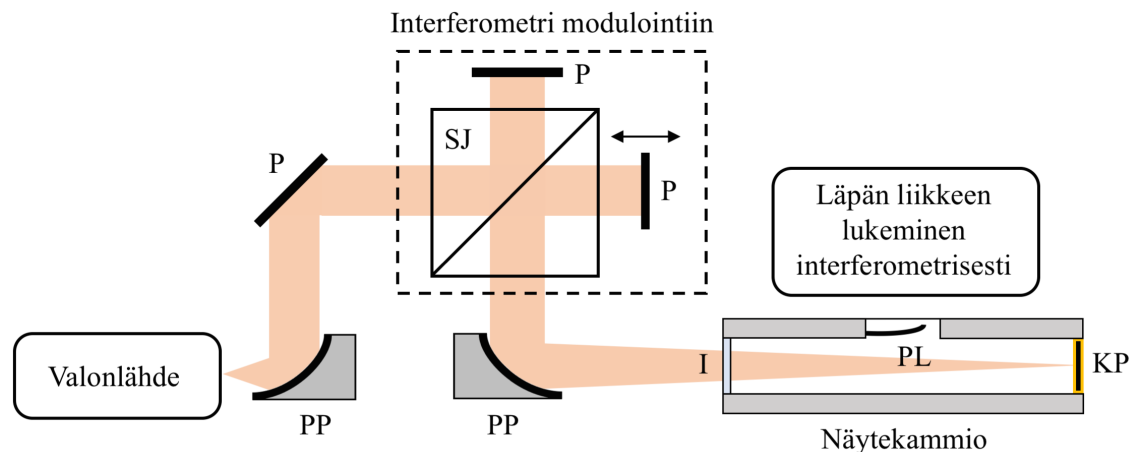
Ulostuloraosta tuleva valo kerätään tasokuperalinssillä vahvistetulle lyijyselenidistä valmistetulle valodiodille (Thorlabs PDA20H-EC). Käyttämällä lukitusvahvistinta (engl. lock-in amplifier) mittauksen signaali-kohinasuhdetta voidaan parantaa. Tällöin valonlähdettä moduloidaan säteenkatkaisijalla (Thorlabs MC1000), minkä johdosta valoilmaisimella

mitataan DC-signaalin sijasta AC-signaalia. Lukitusvahvistimella (PerkinElmer 7225) valoilmasisimen signaalista suodatetaan käyttöön vain säteenkatkaisijan taajuus, jota edelleen vahvistetaan. Kokonaisuudessa laitteisto superjatkumon spektrin mittaamiseksi on esitetty kuvassa 4.5. Laitteistolla saavutettava maksimiresoluutio on 0,4 nm ja tarkkuus 1,2 nm.

Superjatkumon kokonaisteho mitattiin lämpöön perustuvalla ilmaisimella, johon säteily ohjattiin kollimoituna. Lämpöanturi koostuu absorboivasta aineesta ja lämpösähköpareista. Tehomittariin kohdistettu säteily muuttuu absorptioon kautta lämmöksi, joka johtuu pois anturin pinnasta. Lämpösähköparien lämpötilaero aiheuttaa verrannollisen jännite-eron, josta säteilyn teho voidaan laskea.

4.4 Fotoakustinen laitteisto superjatkumolla

Ensimmäinen työssä käytetty mittalaitteisto perustuu prototyyppiin (FTIR Multi-gas Analyser), jonka on valmistanut yhteistyössä Gasera Ltd. ja Teknologian tutkimuskeskus (VTT). Kyseistä mittalaitetta on käytetty aiemmin Hirschmannin väitöskirjatyössä [73], jossa laite esitellään yksityiskohtaisesti. Prototyyppi koostuu infrapunasäteilijästä, interferometristä (Bruker IRCube) sekä fotoakustisesta kammioista (Gasera), ja sitä on havainnollistettu kuvassa 4.6. Laitteiston valonlähde on sähkövirralla kuumennettava pieni kappale, josta säteilevä valo kerätään ja ohjataan kollimoituna interferometriin kokoavan peilin avulla. Infrapunasäteilijä on irrotettavissa, mitä hyödynnetään tässä työssä ohjaamalla laitteen superjatkumo. Heijastavaa kuitukollimaattoria käyttämällä interferometriin ohjattiin yhdensuuntainen säde.



Kuva 4.6. Skemaattinen kuva superjatkumoa tai infrapunasäteilijää valonlähteenä käytävästä laitteistosta. Superjatkumo tai infrapunavalonlähde ohjataan parabolisen peilin (PP) ja peilin (P) avulla Michelsonin interferometriin. Säteenjakajan (SJ) ja kahden peilin avulla interferometristä tulee ulos moduloitunutta säteilyä, joka ohjataan bariumfluoridikkunasta (I) näytekammioon. Kultapeili (KP) kaksinkertaistaa optisen matkan. Paineaallot aiheuttavat piiläppään (PL) taivutusta, jota luetaan toisella interferometrillä. Interferogrammi muutetaan Fourier-muunnoksella fotoakustiseksi spektriksi.

Interferometrin säteenjakaja on valmistettu germaniumilla päällystetystä kaliumbromidista (KBr), joka mahdollistaa säteenjakajan toiminnan laajalla aallonpituusalueella. Liikkuvalle peilille on valittavissa kaksi nopeutta, 1,6 kHz ja 5 kHz, jotka vastaavat referenssilaserin (helium-neonlaser) modulointitaajuuksia. Peilin nopeus ilmoitetaan siis taajuutena, jolla aallonpituus 632,8 nm moduloituu kyseisellä peilin etenemisnopeudella. Mittauksissa käytettiin pienempää 1,6 kHz:n nopeutta, koska suuremmalla 5 kHz:n nopeudella osa modulointitaajuuksista osuisivat piiläpän resonanssitaajuuteen. Arvo 1,6 kHz vastaa likimäärin peilin todellista nopeutta 0,5 mm/s eli peilin liike on hyvin hidasta. Interferometrillä paras saavutettava resoluutio on $0,6 \text{ cm}^{-1}$, joka vastaa yhtälön 5.8 mukaisesti peilin 1,67 cm:n siirtymää. Mittauksissa käytettiin $1\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$:n resoluutiota. Moduloitu valo ohjataan ulos interferometristä kaliumbromidi-ikkunan kautta. Ulostulona on kollimoitu säde, jonka halkaisija on superjatkumolla noin 5 mm ja infrapunasäteilijällä 25 mm.

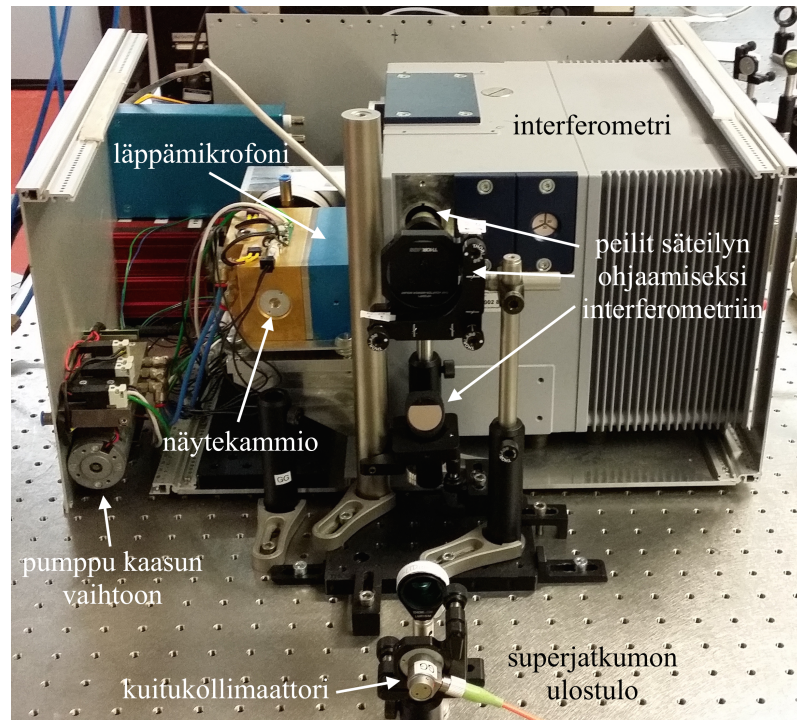
Interferometristä säde fokusoidaan parabolisella peilillä (polttoväli 76,2 mm) näytekammioon, jonka pituus on 100 mm ja halkaisija 4,5 mm. Kultapäälllystetty peili sylinterin takaseinässä kaksinkertaistaa valonlähteen säteilytehon kammiossa. Moduloituvan säteilyn aiheuttamat paineaallot taivuttavat näytekammion keskiosassa sijaitsevaa piiläppää, jonka dimensiot ovat $6 \times 1,5 \times 0,01 \text{ mm}$ (pituus, leveys, paksuus). Läppämikrofoni ja näytekammio ovat eristetty muusta laitteistosta pehmeillä silikonirenkailla, jotka vaimentavat ulkoisia värähtelyjä. Näytekammion lämpötila ja paine ovat säädettäviä, ja mittauksiin valittiin parametrit $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ja 1 bar. Prototyypilaitteisto sisältää valmiit kaasukytkenät ja pumpun kaasun vaihtoa varten. Liian suuren paineen ja siitä seuraavan läpän hajoamisen estämiseksi kaasu ohjattiin laitteen sisään tuloon virtauksensäätimen ja ohivirtauksen avulla.

Läpän liikkeestä muodostunutta interferenssikuviota mitataan neljällä valodiodilla. Digitoitu signaali muutetaan ulostuloon analogiseksi DA-muuntimella käyttäen haluttua vahvistusta. Sopivalla vahvistinkertoimella DA-muunnin toimii ideaalisesti, kun signaali ei saturoidu ja kvantisointikohina on pienimmillään. Signaali tallennetaan tietokoneella käyttämällä OPUS-ohjelmistoa, jossa interferogrammi Fourier-muunnetaan fotoakustiseksi spektriksi.

Pääosa laitteistosta on esitetty kuvassa 4.7, joka vastaa havainnollistavaa kuvaa 4.6. Todellisuudessa säteily ohjattiin interferometriin kahdella tasopeilillä ja kahdella paraboloidipeilillä johtuen hankalasta geometriasta ja interferometrin sisäisestä parabolidipeilistä. Prototyypilaitteen dimensiot ovat noin $50 \times 50 \times 25 \text{ cm}$ ja paino 25 kg, joita superjatkumolaitteisto ja kuvassa näkyvä optiikka kasvattavat jonkin verran. Koko laitteisto asetettiin värähtelyiltä eristetylle optiselle pöydälle kiihdytyskohinan eliminoimiseksi.

4.5 Fotoakustinen laitteisto taajuuskammalla

Toisessa mittalaitteistossa valonlähde ja interferometri ovat Uumajan yliopiston Fysiikan laitoksen laboratoriokäyttöön rakennettuja laitteita. Tässä työssä ne yhdistettiin kaupalliseen fotoakustiseen analysaattoriin (Gasera PA201), joka on uudempaa mallia verrattuna

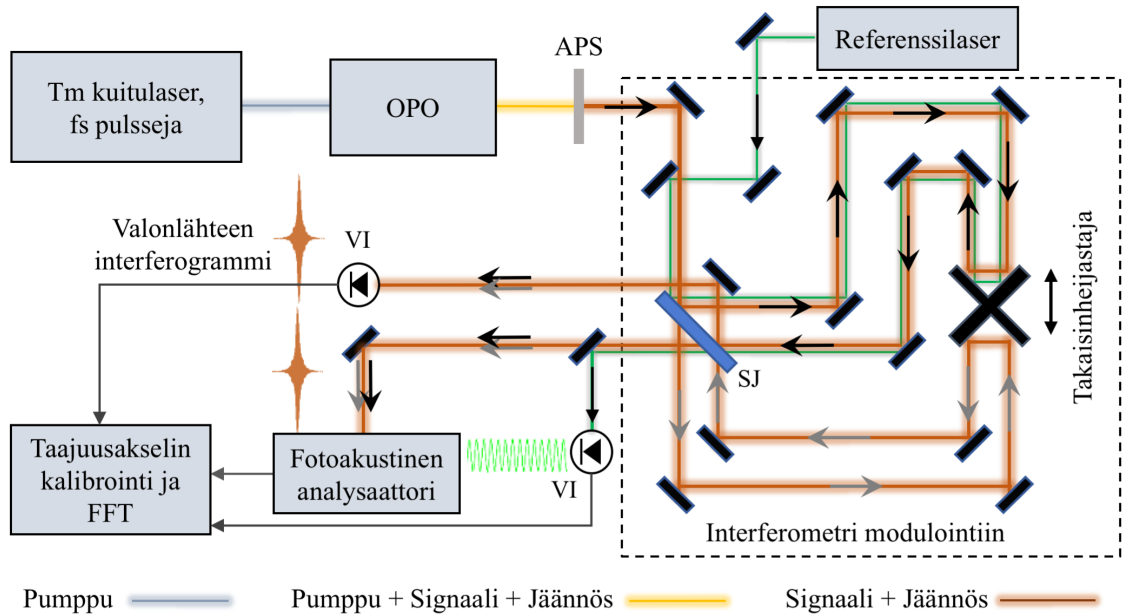


Kuva 4.7. Valokuva mittalaitteistosta superjatkumolaitteistoa lukuun ottamatta.

edellisen mittalaitteiston laitteeseen. Laitteistoa kokonaisuudessaan on havainnollistettu kuvassa 4.8 ja eroja edellisessä alaluvussa kuvailtuun laitteistoon on koottu taulukkoon 4.1.

Taajuuskampa muodostettiin muotolukitulla, femtosekuntipulsseja tuottavalla thulium kuitulaserilla (IMRA America). Kaviteetti on sisällytetty kuituun Braggin hilalla ja muotolukitus saadaan aikaiseksi saturoituvan absorboijan avulla. Saturoituva absorptio on kolmannen asteen epälineaarinen prosessi, jossa absorptiokerroin pienenee säteilyn intensiteetin kasvaessa ja mahdollistaa laserin pulssitetun toiminnan [50]. Laserin emissioaallonpituus on noin $1,95\ \mu\text{m}$, toistotaajuus 125 MHz, pulssin kesto $\sim 90\ \text{fs}$ ja ulostuloteho jopa 2,5 W. Lähi-infrapuna-alueelle muodostunut taajuuskampa siirretään keski-infrapuna-alueelle OPO:lla, joka on synkronoitu pumppulaserin kanssa. OPO:n 2,4 metriä pitkä rengaskaviteetti on kahtaisheijastava, sillä peilit heijastavat sekä signaali- että jäännöstaajuuksia. Kahtaisheijastavuuden ansiosta signaali- ja jäännöskamman poikkeamataajuus lukittuu automaattisesti pumppukampaan [54].

Parametriseen vahvistukseen käytettävä epälineaarinen väliaine on suuntautumiskuvioitu (engl. orientation-patterned) galliumarsenidikristalli (GaAs), jonka jaksollinen naparakenne toteuttaa näennäisvaihesovituksen. Väliaineen viuhkamaisen rakenteen ansiosta jäännöskamman keskiaallonpituutta voidaan säätää liikuttamalla sädettä suhteessa kristalliin. Säteen siirtäminen onnistuu yhteen kaviteetin peiliin kiinnitetyllä pietsosähköisellä muuntimella, jonka avulla peiliä liikutetaan ja sädettä siirretään. Signaali- ja jäännöskamman avulla voidaan kattaa $3,1\text{--}5,4\ \mu\text{m}$:n aallonpituusalue, jossa on noin $0,5\ \mu\text{m}$:n rako $4,4\ \mu\text{m}$:n kohdalla. Alueesta riippuen taajuuskamman kaistanleveys on $100\text{--}350\ \text{cm}^{-1}$



Kuva 4.8. Skemaattinen kuva taajuuskampaa valonlähteenä käyttävästä fotoakustisesta laitteistosta. Lähi-infrapuna-alueen taajuuskampa muodostetaan thulium (Tm) kuitulaserilla, jossa muotolukitus tuottaa femtosekuntipulsseja. Pumpputaajuuskampa kohdistetaan kahtaisheijastavaan optiseen parametriseen oskillaattoriin (OPO), jossa muodostuu kaksi uutta taajuuskampaa (signaali ja jännös) keski-infrapuna-alueelle. Pumppukampa poistetaan alipäästösuo-dattimella (APS). Interferometrissä säteenjakaja (SJ) ja kaksipuoleinen, liikkuva takaisinheijastaja moduloivat säteilyä ja mahdollistavat kaksi ulostulosädetä. Ensimmäinen säde ohjataan valoilmaisimelle (VI), joka mittaa taajuuskamman interferogrammin. Toinen säde ohjataan fotoakustiseen kammioon, jossa läppämikrofoni muodostaa näytekaasuun absorboituvasta säteilystä interferogrammin. Interferometrin peilin nopeutta mitataan referenssilaserilla, mikä mahdollistaa taajuuskamman spektrin ja fotoakustisen spektrin taajuuskalibroinnin. Muokattu lähteestä [74].

ollen suurempi matalilla aallonpituuksilla. Yhdessä toisen pietsosähköisen muuntimen kanssa taajuuskammat lukitaan. OPO:n jälkeen pumppukampa poistetaan alipäästösuo-dattimella. Jäljelle jääneiden taajuuskampojen yhteisteho on noin 60 mW, joka jakautuu tasaisesti kampo- jen välillä.

Interferometrissä säde jaetaan kahteen haaraan. Peilinä toimivan takaisinheijastajan (engl. retro-reflector) avulla tuleva ja palautuva säde kulkevat eri reittiä, jolloin saadaan kaksi ulostulosädetä. Molempien haarojen säteet heijastuvat samasta, kaksipuoleisesta takai- sinheijastajasta, jota liikuttamalla aiheutuu kaksinkertainen optinen matkaero verrattuna perinteiseen Michelsonin interferometriin. Peilin maksimisiirtymä on 1,4 m eli suurin saa- vutettava optinen matkaero on 2,8 m, joka mahdollistaa erittäin hyvän resoluution. Peilin liikettä seurataan stabiililla puolijohdelaserilla ($\lambda = 1563$ nm), joka kulkee interferomet- rissä samaa optista polkua taajuuskampojen kanssa. Referenssilaserin interferogrammi tallennetaan ylipäästösuo-datuksen jälkeen indiumgalliumarsenidivalodiodilla (InGaAs). Interferogrammin huippujen välitys kertoo peilin nopeuden, jonka avulla fotoakustisen spektrin taajuusakseli kalibroidaan keski-infrapuna-aallonpituuksille. Mittauksiin valit-

Taulukko 4.1. Työssä käytettyjen mittalaitteiden merkittävimmät eroavaisuudet. Infrapunasäteilijälle käytetään lyhennystä IR lähde.

	Laite 1	Laite 2
Valonlähde	IR lähde tai superjatkumo	taajuuskampa
Modulointi-interferometri		
korkein resoluutio	0,6 cm ⁻¹	0,0037 cm ⁻¹
peilin nopeus	1,6 tai 5 kHz	säädettävä
lähteen spektrin mitta	ei	kyllä
Näytekammio		
tilavuus	< 8 ml	7 ml
pituus	100 mm	97 mm
halkaisija	4,5 mm	4 mm
vaimennus	silikonirenkaat	jouset
Läppämikrofoni		
dimensiot	6 × 1,5 × 0,01 mm	5 × 1,2 × 0,01 mm
resonanssitaajuus	> 480 Hz (0,5 bar)	625 Hz (1 bar)
valoilmaisin	neljä valodiodia	CMOS-sensori

tiin peilin nopeudeksi 1,6 mm/s, jolla tutkittava absorptiovyö saatiin läppämikrofonin ideaalisen vasteen alueelle.

Tyypillisellä pumppulaserin teholla interferometrin molempien ulostulojen teho on 8 mW, josta signaalitaajuuskamman teho on 4,8 mW. Ulostulosäteiden halkaisijat ovat 5 mm. Toinen moduloidusta ulostulosäteestä ohjataan suoraan elohopeakadmiumtelluridista (HgCd-Te) valmistetulle valodiodille (VIGO System), jolla mitatusta interferogrammista saadaan Fourier-muunnoksella selville valonlähteen spektri. Jokaisen mittauksen yhteydessä voidaan siis automaattisesti mitata valonlähteen spektri, jota käytetään esimerkiksi fotoakustisen spektrin intensiteettikorjaukseen.

Interferometrin toinen ulostulo ohjataan fotoakustisen analysaattorin näytekammioon, jonka pituus on 97 mm ja halkaisija 4 mm. Kammion halkaisija on valonsäteen halkaisijaa pienempi, joten fokuoivaa linssiä käytettiin pienentämään sädettä. Linssin polttoväli oli 50 cm ja se asetettiin 25 cm:n etäisyydelle kammion, jolloin säteen halkaisijaksi saatiin 2,5 mm. Kammion takaseinässä on bariumfluoridi-ikkuna, joka helpottaa säteen linjaamista näytekammion läpi oikeassa kulmassa. Mittauksissa ikkunan taakse asetettiin kultapääilytetty peili, joka kaksinkertaistaa optisen matkan. Näytekammion lämpötilalle ja paineelle valittiin arvot 23 °C ja 1 bar. Piiläpän dimensiot ovat 5 × 1,2 × 0,01 mm (pituus, leveys, paksuus). Läppä on siis hieman pienempi verrattuna edelliseen laitteistoon, mikä parantaa mikrofonin herkkyyttä sekä siirtää läpän resonanssia korkeammalla taajuudelle. Taulukossa 4.1 ilmoitettu superjatkumolaitteiston läpän resonanssi sijaitsee normaalipaineessa likimain taajuudella ~540 Hz. Fotoakustinen kammio ja läppämikrofoni ovat laitteessa asetettu tasolle, joka eristää ympäristön värähtelyitä jousien avulla.

Läppämikrofonissa säteenjakajana toimii erityinen peili (engl. roof top mirror), jossa kaksi kallistettua tasopeiliä heijastavat säteenjakajaan kohdistetun säteilyn kahdeksi eri-

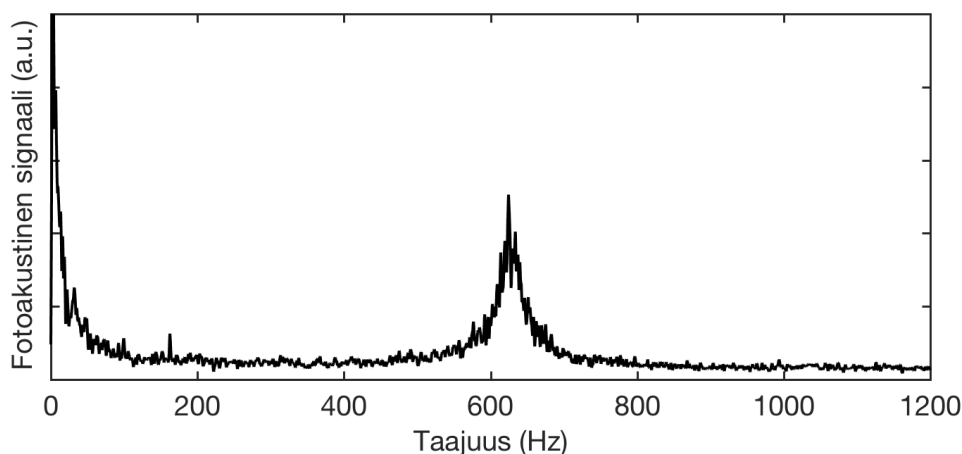
suuntaiseksi säteeksi. Toinen säteistä osuu läppään ja toinen sen paikallaan pysyvään kehykseen. Heijastuneiden säteiden interferenssiä kuvataan matriisivaloilmaisimella, joka on valmistettu komplementtimetallioksidipuolijohteesta (Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS). Se koostuu lukuisista pikseleistä, joissa jokaisessa valoilmaisin muuttaa kyseiseen pikseliin osuvan säteilyn jännitteeksi. CMOS-sensorit mahdollistavat siten interferenssikuvion tarkan määrittämisen sekä avaruudellisesti että ajallisesti. Tallennettu interferogrammi kalibroidaan referenssilaserin avulla ja muutetaan fotoakustiseksi spektriiksi nopealla Fourier-muunnoksella.

Työssä käytettyjen laitteistojen merkittävin ero on luonnollisesti valonlähteessä. Taajuuskamman muodostaminen on monimutkaisempaa ja vaatii enemmän tilaa verrattuna superjatkumon muodostamiseen. Interferometrin koko on selvästi suurempi taajuuskampaa käyttävässä laitteistossa ja lisäksi se mahdollistaa valonlähteen spektrin mittauksen samanaikaisesti fotoakustisen mittauksen kanssa. Molempien laitteistojen fotoakustiset analysaattorit ovat yksityiskohtia lukuun ottamatta hyvin samanlaisia, mutta uudemmassa versiossa (taajuuskampalaitteisto) herkkyys on hieman parempi.

5. MITTAUSTULOKSET JA ANALYSOINTI

5.1 Kohinan karakterisointi ja mittaus yksivärisellä laserilla

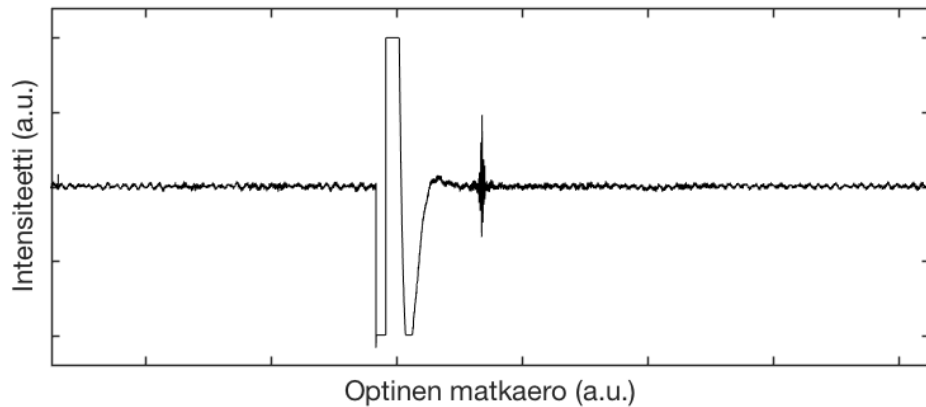
Lämpämikrofonin kohinaspektri mitattiin taajuuskampamittalaitteiston fotoakustisella analysaattorilla (Gasera PA201) ilman valonlähdettä. Kuvassa 5.1 esitetty kohinaspektri vastaa hyvin kuvan 4.3 teoreettista kokonaisvastekäyrää. Kohina on pääosin peräisin Brownin liikkeestä [36]. Leveä resonanssi on 625 Hz:n taajuudella ja spektrin huippu matalilla taajuuksilla. Lämpämikrofonin ideaali toiminta-alue on näiden huippujen välissä 100–500 Hz:n taajuuksilla. 163 Hz:n taajuudella on havaittavissa piikki, joka on todennäköisesti peräisin ulkoisesta kohinalähteestä. Korkeammilla taajuuksilla (ei näkyvissä kuvassa) on havaittavissa heikompia, läpän korkeampia resonanssipeikkejä.



Kuva 5.1. Mitattu näytekamion kohinaspektri. Läpän resonanssi on 625 Hz:n taajuudella, jonka alapuolella spektri on varsin tasainen 100 Hz:n taajuuteen saakka. Ulkoinen kohinalähde aiheuttaa piikin 163 Hz:n taajuudella. Tätä yksittäistä piikkiä lukuun ottamatta kohinan aiheuttaa pääasiassa Brownin liike.

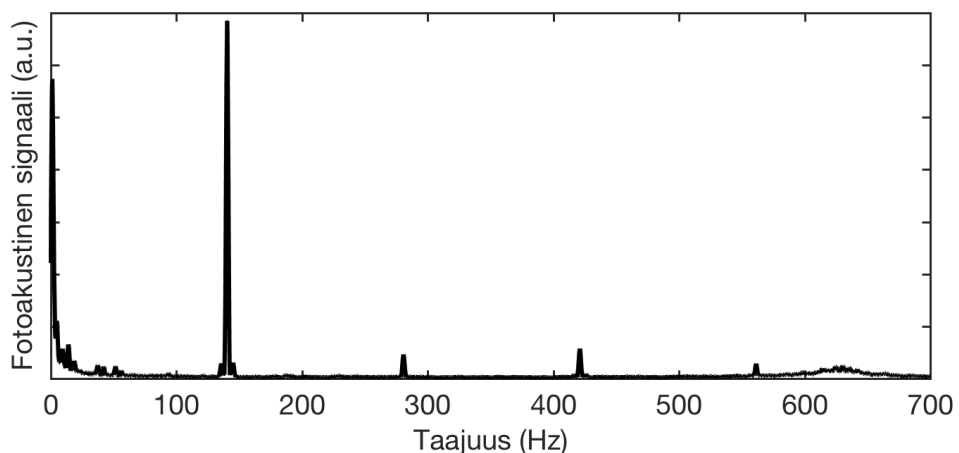
Kuvan 5.1 ulkoisesta kohinasta johtuva piikki on tyypillinen säännölliselle kohinalle, joka on peräisin akustisesta tai heikosta kiihdytyskohinasta. Heikko säännöllinen kohina tuottaa fotoakustiseen spektriin oman taajuuskomponentin, mikä tuottaa ongelmia vain kyseisellä taajuusalueella. Voimakas kiihdytyskohina voi sen sijaan aiheuttaa häiriötä koko spektrin alueella. Tätä havainnollistaa kuva 5.2, jossa on superjatkumomittalaitteistolla mitattu interferogrammi. Mittauksen aikana yksittäinen mekaaninen häiriö on niin voimakas, että interferogrammin signaali saturoituu hetkeksi. Tämä aiheuttaa epätarkkuutta ja kohinaa koko spektrin alueelle. Mittauksia varten akustista kohinaa vähennettiin sulkemalla tuuletuslaitteet pois päältä sekä varmistamalla laboratorion hiljaisuus mittausten aikana. Kiihdytyskohinaa vähennettiin näytekamion vaimentimien lisäksi suorittamalla

mittauksia aikana, jolloin ulkoisia häiriötekijöitä, kuten ovien avaamisia ja sulkemisia, oli mahdollisimman vähän.



Kuva 5.2. Lämpämikrofonin siirtymästä mitattu interferogrammi. Laajakaistaisuudelle tyypillisesti interferogrammissa on terävä piikki, jolloin yksittäiset painesignaalit vahvistavat toisiaan. Signaalin voimakas häiriö ennen terävää piikkiä on seurausta voimakkaasta kiihdytyskohinasta, jonka aiheuttaja on ulkoinen mekaaninen värähtely.

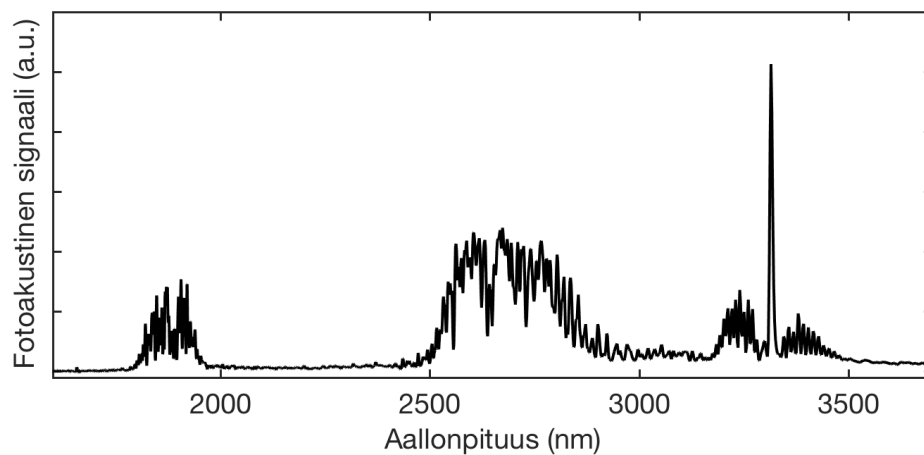
Fotoakustista analysaattoria testattiin monokromaattisella laservalolla ja säteenkatkaisijalla. Näytekammiota täytettiin huoneilmalla ja säädettävän puolijohdelaserin (Toptica Photonics) aallonpituus asetettiin vesihöyryn absorptiokaistalle ($\lambda = 1480$ nm). Säteilyä moduloitiin 140 Hz:n taajuudella, mikä on näkyvässä kuvassa 5.3 kyseisellä taajuudella sijaitsevasta suuresta piikistä. Mitattu fotoakustinen spektri on keskiarvoistettu kymmenestä yksittäisestä mittauksesta, joista jokainen kesti noin sekunnin. Kuvasta näkyvät selkeästi myös korkeammat harmoniset modulaatioitaajuudet 280 Hz, 420 Hz ja 560 Hz sekä läpän leveä resonanssihiippi vastaavalla taajuudella kuin kuvassa 5.1.



Kuva 5.3. Fotoakustinen spektri monokromaattista valonlähdettä käytettäessä. Laservaloa moduloitiin säteenkatkaisijalla 140 Hz:n taajuudella, jonka kohdalla on suuri signaali. Lisäksi spektrissä on havaittavissa modulaatioitaajuuden monikertoja sekä läpän leveä resonanssihiippi.

5.2 Fotoakustiset spektrit superjatkumolla

Infrapunasäteilijällä mitattu fotoakustinen spektri on esitetty kuvassa 5.4. Näytekammio sisälsi 400 ppm metaania sekä huoneilmaa, minkä vuoksi kuvasta on havaittavissa metaanin rotaatio-vibraatiovyön (oikeanpuoleisin) lisäksi vesihöyryn kaksi absorptiovyötä (vasemmanpuoleiset). Normaalin huoneilman lämpötila on 20 °C ja suhteellinen ilman kosteus 30 %, jolloin vesihöyrypitoisuus mittauksessa oli noin 7000 ppm. Mittauksen resoluutio oli 4 cm^{-1} , jolloin yksittäisen spektrin kerääminen kesti viisi sekuntia. Vastaava aallonpituusresoluutio on spektrin vasemmassa reunassa noin 1 nm ja oikeassa reunassa 5 nm. Aallonpituusresoluution aallonpituusriippuvuuden vuoksi resoluutio esitetään tyypillisesti aaltoluvun avulla, miten toimitaan myös tässä työssä. Kuvan 5.4 spektri on keskiarvo kymmenestä yksittäisestä mittauksesta eli kokonaisuudessaan mittausaika oli 50 s. DA-muuntimen vahvistinkerroin oli asetettu arvoon 5.

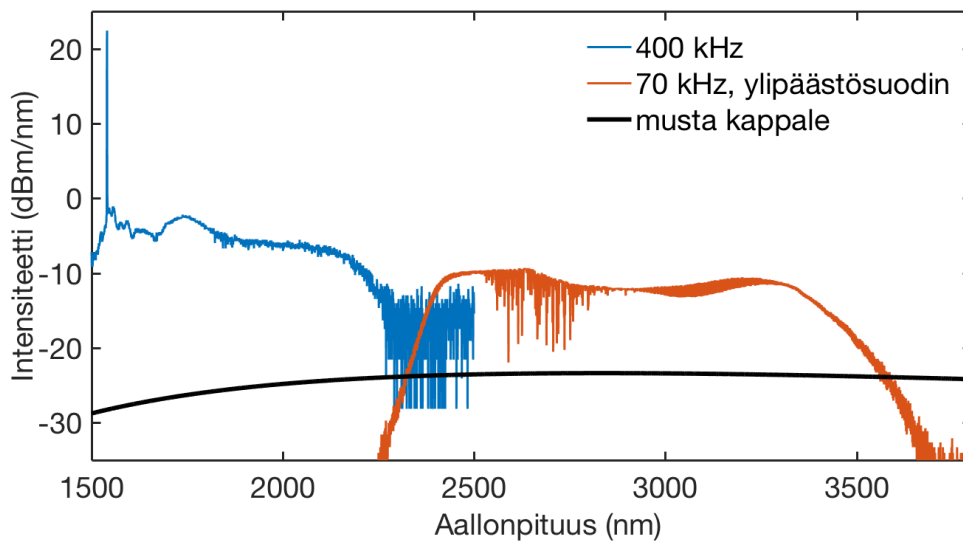


Kuva 5.4. Mitattu fotoakustinen spektri infrapunavalonlähteellä, kun näytekammiossa oli metaania 400 ppm sekä huoneilmaa (vesihöyrypitoisuus noin 7000 ppm). Mittauksen resoluutio oli 4 cm^{-1} , mittausaika 50 s ja näytekammion paine 1 bar. Vasemmanpuoleiset absorptiovyöt ovat peräisin vesihöyrystä ja oikeanpuoleisin metaanista.

Kuvasta havaitaan selkeästi kolme rotaatio-vibraatiovyötä. Vesimolekyylin vety-happisidoksen symmetrinen ja asymmetrinen venyminen sijaitsevat likimain aallonpituudella $2,7\text{ }\mu\text{m}$ ja metaanin hiili-vetysidoksen symmetrinen venytys aallonpituudella $3,3\text{ }\mu\text{m}$. Aallonpituudella $1,9\text{ }\mu\text{m}$ puolestaan sijaitsee vesihöyryn vibraatiotilojen yhdistelmäsiirtymä. Kuvan spektri esittää laitteistolla saavutettavan aallonpituusalueen matalaa päätä, sillä infrapunasäteilijää käytettäessä voidaan mitata jopa $50\text{ }\mu\text{m}$:iin saakka. Näillä korkeammilla aallonpituuksilla sijaitsevat muun muassa hiilidioksidin ja veden voimakkaita absorptiovyöitä. Kuvassa 5.4 näytettävä aallonpituusalue on valittu sen vuoksi, että kyseiselle infrapuna-alueelle on saatavilla superjatkumolähteitä.

Aallonpituusalueelle $1,7\text{--}3,2\text{ }\mu\text{m}$ suunniteltiin kaksi superjatkumoa, joista toisella tavoiteltiin vesihöyryn absorptiovyötä $1,9\text{ }\mu\text{m}$:n aallonpituudella ja toisella metaanin absorptiovyötä $3,3\text{ }\mu\text{m}$:n aallonpituudella. Kyseisten superjatkumoiden mitatut spektrit on esitetty

logaritmisella asteikolla kuvassa 5.5 sinisellä ja punaisella. Mittauksen resoluutio oli 2 nm. Intensiteetin yksikkö dBm/nm kuvaa spektristä tehotiheyttä eli sitä, kuinka monta milliwattia tehoa yhden nanometrin alueella on. Molemmat superjatkumot luotiin samalla pumppulaserilla, mutta eri toistotaajuuksilla. Toistotaajuudella 70 kHz superjatkumon kaistanleveys oli noin 800–3700 nm, josta kuvassa 5.5 on punaisella näkyvissä vain korkeat aallonpituudet. Aaltolukuina kaistanleveys oli 1600 cm^{-1} . Metaanin absorptioikaistan mittauksessa tarpeettomat matalat aallonpituudet poistettiin ylipäästösuodattimella (Northumbria Optical Coating, SLWP-2337). Aallonpituusalueella 2,6–2,8 μm näkyvät piikit ovat peräisin vesihöyryn absorptiosta, koska säteily kulki ilmassa merkittävän matkan monokromaattorissa.

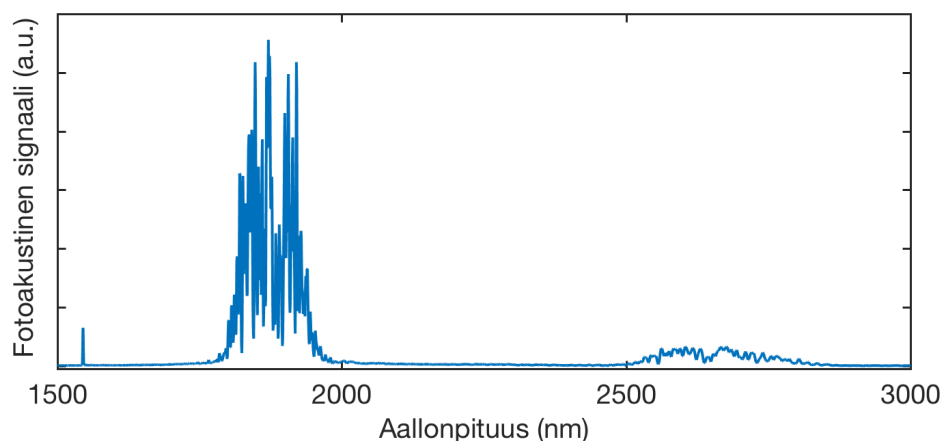


Kuva 5.5. Mitatut superjatkumojen spektrit ja teoreettinen mustan kappaleen spektri. Suuremmalla toistotaajuudella (400 kHz, sininen) superjatkumojen spektrin intensiteetti jää lähemmäksi pumpputaajuutta. Pienemmällä toistotaajuudella luodun superjatkumojen (70 kHz, punainen) kanssa on käytetty ylipäästösuodatinta 2,3 μm :n aallonpituudella. Infrapunasäteilijän spektriä (musta) havainnollistaa Planckin lain mukainen musta kappale, jonka lämpötilaksi arvioitiin $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja pinta-alaksi noin yksi neliömikrometri.

Vesihöyryn mittamista varten superjatkumojen spektristä tehoa haluttiin lisätä, mikä onnistui toistotaajuutta nostamalla. Sopiva spektri (sininen) saavutettiin toistotaajuudella 400 kHz, jolloin superjatkumojen teho oli 1,3–2,4 μm :n aallonpituusalueella. Tämä vastaa 3500 cm^{-1} :n kaistanleveyttä. Kuvassa 5.5 superjatkumojen spektristä on esillä vain pumppuaallonpituutta korkeammat aallonpituudet. Spektrin korkean aallonpituuden päässä näkyvä kohina on peräisin mittalaitteistosta. Punaisella superjatkumolla kohina on paljon matalammilla intensiteeteillä johtuen mittalaitteiston rajallisesta toiminta-alueesta. Kokonaisuudessaan sinisen superjatkumojen teho oli noin 414 mW ja punaisen superjatkumojen 78 mW (suodattimen kanssa). Näytekammiota kulkevan säteilyn tehon havaittiin olevan noin 40 % säteilyn alkuperäisestä tehosta johtuen säteenjakajasta sekä lisähäviöitä aiheuttavista lukuisista peileistä. Superjatkumojen tehotiheydet näytekammiossa tavoitelluilla vesihöyryn ja metaanin absorptiovoilla olivat $110\text{ }\mu\text{W/nm}$ ja $28\text{ }\mu\text{W/nm}$.

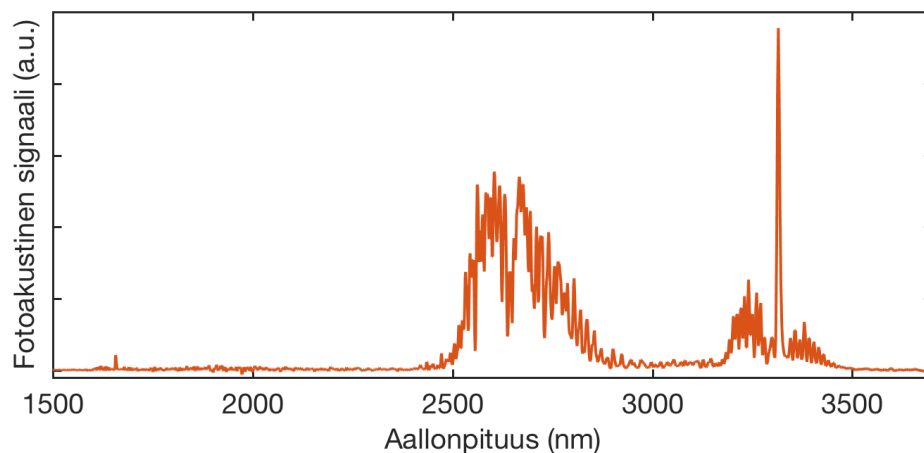
Kuvassa 5.5 on lisäksi havainnollistus infrapunasäteilijän spektristä (musta) arvioimalla sitä Planckin lain mukaisena mustan kappaleen säteilijänä, jonka lämpötila on $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja pinta-ala $1\text{ }\mu\text{m}^2$. Superjatkumon spektrinen tiheys on parhaimmillaan kaksi kertaluokkaa infrapunasäteilijää suurempi, mutta toisaalta infrapunasäteilijän tehoa voidaan käyttää aina $50\text{ }\mu\text{m}$:iin saakka. Kokonaisuudessaan mittalaitteiston hyödyntämä infrapunasäteilijän kaistanleveys on aaltolukuina 5800 cm^{-1} . Huomioitavaa on, että kuvan mustan kappaleen säteilyspektri on hyvin karkea arvio infrapunasäteilijän spektristä, sillä lämmitettävän kappaleen lämpötila ei ole tarkasti tiedossa ja sen efektiivistä pinta-alaa on hyvin vaikea arvioida. Kuitenkin, kuten myöhemmin huomataan, näillä parametreilla arvioitu spektri on varsin johdonmukainen mittaustulosten kanssa.

Suuremman toistotaajuuden superjatkumolla mitattu fotoakustinen spektri on esitetty kuvassa 5.6. Käytetty resoluutio (4 cm^{-1}) ja mittausaika (50 s) olivat samat kuin infrapunasäteilijällä mitatussa spektrissä, mutta vahvistinkerroin oli nyt 0,5. Suuri piikkirykelmä $1,9\text{ }\mu\text{m}$:n aallonpituudella on tavoiteltu vesihöyryn absorptiovyö, joka vastaa kuvan 5.4 vasemmanpuoleista vyötä. Kuvan toinen leveä piikki on myös seurausta vesihöyryn absorptiosta, mutta superjatkumon teho on kyseisellä aallonpituusalueella jo hyvin heikko. Terävä piikki 1545 nm :n aallonpituudella on peräisin pumpun absorptiosta näytekammion ikkunaan ja seiniin. Myös kuvasta 5.5 nähdään, että kyseisen superjatkumon pumppuaallonpituudella on edelleen paljon tehoa. Näytekammion ikkuna ei ole täydellisen läpinäkyvä eivätkä seinämät täydellisen heijastavia, vaan osa pumpun energiasta absorboituu niihin, mikä aiheuttaa spektriin häiriöpiikin. Todellisuudessa kaikki valonlähteen aallonpituudet aiheuttavat jonkin verran häiritsevää ikkuna- ja seinäsignaalia, jota käsitellään myöhemmin lisää.



Kuva 5.6. Superjatkumolla mitattu fotoakustinen spektri, kun pumppulaserin toistotaajuus oli 400 kHz. Näytekaasuna oli huoneilmaa, jossa vesihöyrypitoisuus oli noin 7000 ppm. Mittauksen resoluutio oli 4 cm^{-1} , mittausaika 50 s ja näytekammion paine 1 bar. Tavoiteltu vesihöyryn absorptiovyö näkyy voimakkaana keskiaallonpituudella 1870 nm. Toinen vesihöyryn absorptiovyö keskiaallonpituudella 2650 nm on erittäin heikko, mikä kuvastaa superjatkumon tehon heikentymistä kaukana pumppuaallonpituudesta. Vasemmassa reunassa näkyvä terävä piikki on peräisin voimakkaan pumpun aiheuttamasta ikkuna- ja seinäsignaalista.

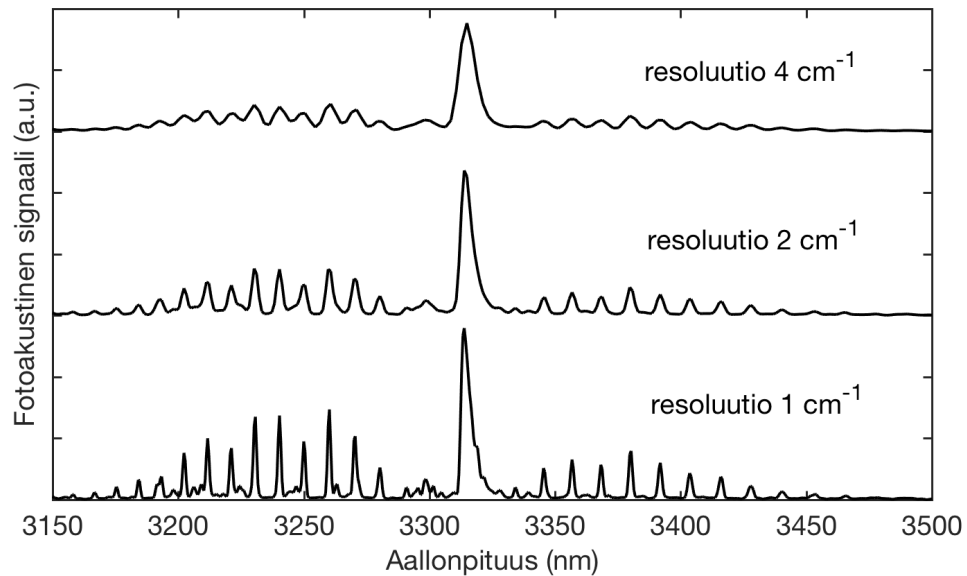
Matalammalla 70 kHz:n toistotaajuuden superjatkumolla mitattu fotoakustinen spektri on esitetty kuvassa 5.7. Spektri näyttää hyvin samanlaiselta verrattuna infrapunasäteilijällä mitattuun spektriin, jos jätetään huomiotta ylipäästösudattimella poistettu veden absorptiovyö. Edellisiin mittauksiin verrattuna mittaussparametrit olivat samat lukuun ottamatta vahvistinkerrointa, joka oli nyt 1. Vesihöyryn absorptiovyön muoto on erilainen verrattuna kuvan 5.4 vyöhön, mikä johtuu superjatkumon spektrin muodosta sekä kuvassa 5.5 näkyvästä vesihöyryn absorpiosta. Superjatkumolähteellä vesihöyryn absorptio on merkittävämpää kuin infrapunalähteellä, sillä superjatkumon optinen matka ilmassa ennen näytekammiota oli noin kaksinkertainen verrattuna infrapunasäteilijän optiseen matkaan. Kuvissa 5.6 ja 5.7 esitetyt mitatut fotoakustiset spektrit osoittavat hyvin superjatkumolähteiden hyödyllisyyden monikomponenttimittauksiin.



Kuva 5.7. Matalalla toistotaajuudella (70 kHz) muodostetulla ja ylipäästösudattimella (raja-aallonpituus 2337 nm) suodatetulla superjatkumolla mitattu fotoakustinen spektri. Näytekaasuna oli metaania (400 ppm) huoneilmassa (vesihöyryä 7000 ppm). Mittauksen resoluutio oli 4 cm^{-1} , mittausaika 50 s ja näytekammion paine 1 bar. Vesihöyryn ja metaanin absorptiovyöt ovat selvästi havaittavissa.

Mittalaitteiston resoluution vaikutusta mitattuun spektriin havainnollistettiin mittaamalla metaaniin vibraatiovyö kolmella eri resoluutiolla. Mitatut fotoakustiset spektrit on esitetty kuvassa 5.8. Superjatkumovalonlähteellä suoritettujen mittausten resoluutiot olivat 1 cm^{-1} , 2 cm^{-1} ja 4 cm^{-1} . Kuvasta nähdään selkeästi, kuinka resoluutiota pienentämällä piikkien erottelevuus parantuu. Lisäksi yksittäisten piikkien amplitudi kasvaa. Tavallisesti FTIR-spektroskopiassa tapahtuu päinvastainen, sillä peilin siirtymää kasvattaessa säteen halkaisijaa täytyy rajoittaa, jotta infrapunasäteilijän säde pysyy kollimoituna pidemmän matkan. Laservalonlähteellä tästä ei kuitenkaan tarvitse huolehtia, sillä säteilyn paikkakoherenssi on erinomainen.

Edellisestä huomiosta poiketen, käytetyllä laitteistolla myös infapunasäteilijällä havaitaan kuvan 5.8 mukainen käyttäytyminen. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että peilin maksimisiirtymät käytetyillä resoluutioilla ovat välillä 0,25–1 cm. Siirtymien väliset erot ovat varsin pieniä, joten resoluutiota on mahdollista parantaa muuttamatta säteen kokoa.

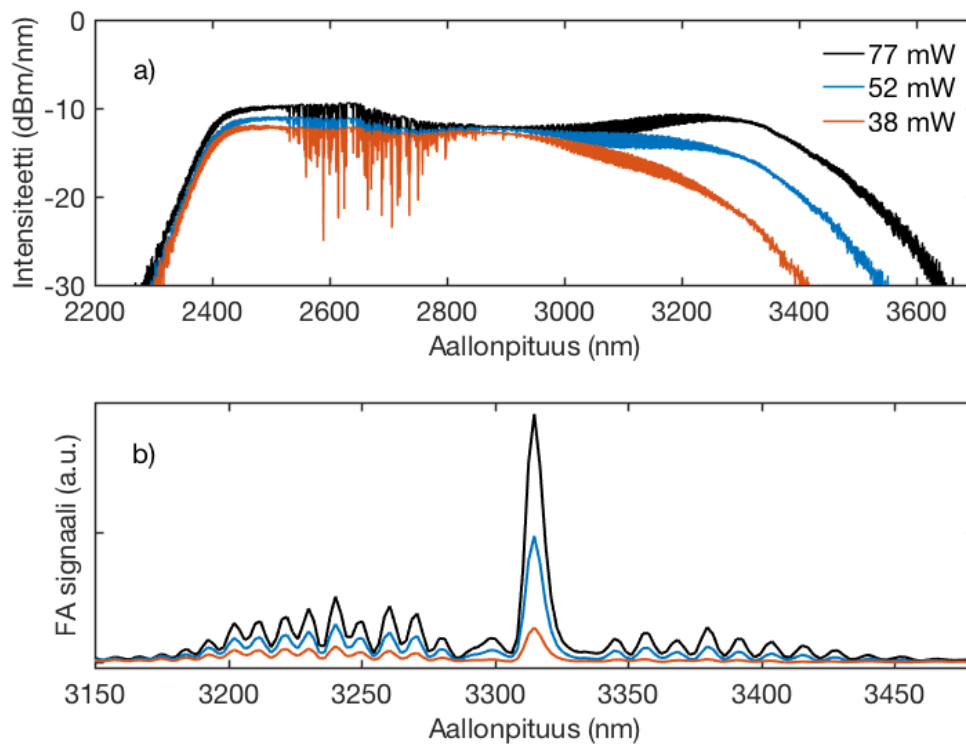


Kuva 5.8. Mitatut metaanin rotaatio-vibraatiospektrit kolmella eri resoluutiolla käyttäen 70 kHz:n toistotaajuudella muodostettua superjatkumoa. Resoluutiota säädettiin moduloivan interferometrin peilin maksimisiirtymää muuttamalla. Kaikki spektrit ovat keskiarvo 10 mittauksesta, jolloin mittaussajat resoluutioille 4 cm^{-1} , 2 cm^{-1} ja 1 cm^{-1} olivat 50 s, 100 s ja 200 s. Paremmalla resoluutiolla piikkien amplitudi kasvaa, mikä on laserpohjaisten valonlähteiden etu Fourier-muunnosspektroskopiassa. Spektrit resoluutioilla 2 cm^{-1} ja 4 cm^{-1} ovat nostettu kuvaajassa ylöspäin visualisoinnin parantamiseksi.

Paremmilla resoluutioilla mitatessa paikkakoherentin valonlähteen käytöstä sen sijaan on etua, mikä huomataan toisella laitteistolla mitatuista tuloksista. Paremman resoluution haittapuolena on, että peilin siirtymän kasvattaminen nostaa mittausaikaa suoraan verrannollisesti. Resoluutioilla 2 cm^{-1} ja 1 cm^{-1} mittaussajat olivat järjestyksessä 100 s ja 200 s keskiarvoistettaessa 10 yksittäistä mittausta.

Pumppulaserin tehoa säätämällä voidaan vaikuttaa siihen, kuinka pitkälle superjatkumo levenee. Kuten toistotaajuutta kasvattaessa, pumppulaserin tehon pienentäminen vähentää yksittäisen pulssin energiaa, mikä heikentää superjatkumon levenemistä. Tätä on havainnollistettu kuvassa 5.9, jossa on esitetty kolmen superjatkumon spektrit sekä niillä mitatut metaanin rotaatio-vibraatiospektrit. Eri superjatkumot on muodostettu säätämällä pumppulaserin tehoa, ja kuvan selitteessä oleva tehoarvo ilmoittaa spektrin kokonaistehon. Superjatkumoiden spektreistä nähdään selvästi spektrisen tehon heikentyminen suurilla aallonpituuksilla pumpputehon pienentyessä. Vastaavasti tämä näkyy myös mitatuissa fotoakustisissa spektreissä, joissa kokonaisintensiteetin pienentymisen lisäksi P-haaran voimakas heikentyminen matalalla pumpputeholla kuvastaa hyvin superjatkumon spektrin muuttumista.

Mitattujen fotoakustisten spektrien yksinkertainen intensiteettikorjaus superjatkumoiden spektreillä on mahdollista, sillä fotoakustisen signaalin riippuvuus valonlähteen tehosta on lineaarinen laajalla toiminta-alueella. Suoritetuilla mittauksilla intensiteettikorjaus ei

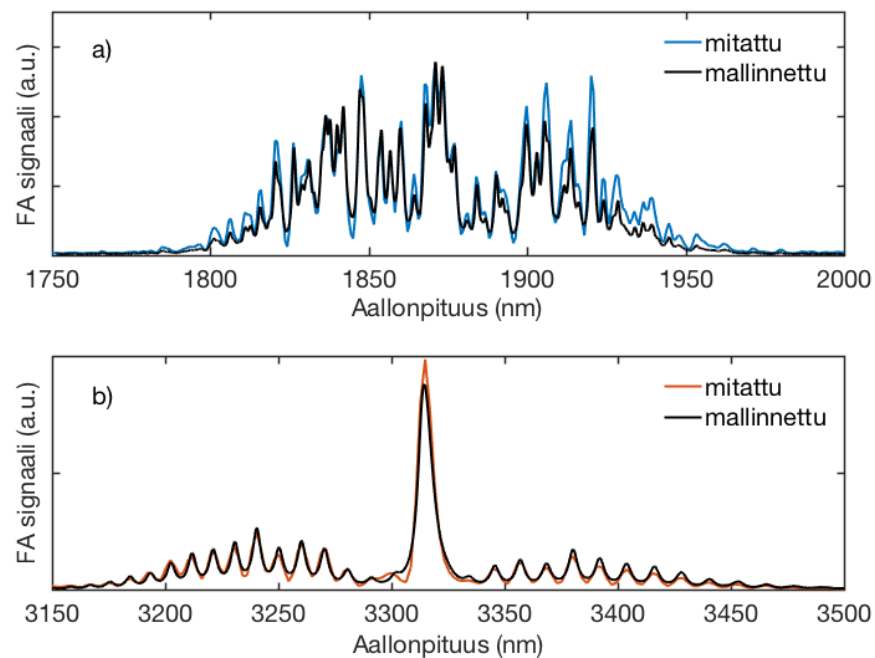


Kuva 5.9. Pumppulaserin tehon vaikutus superjatkumon spektriin ja mitattuun fotoakustiseen spektriin. a) Kolmella eritehoisella pumpulla muodostettujen superjatkumoiden mitatut spektrit. Selite kertoo superjatkumon kokonaistehon. b) Kolmella superjatkumolla mitatut fotoakustiset spektrit metaanista, joista nähdään selkeästi superjatkumon spektrin tehon vaikutus.

kuitenkaan toiminut. Todennäköisesti syynä tälle on se, että superjatkumon spektriä ei mitattu samanaikaisesti fotoakustisen spektrin kanssa. Sen sijaan mittaukset suoritettiin huomattavasti myöhemmin, jolloin mitatut superjatkumoiden spektrit eivät täydellisesti vastanneet fotoakustisessa mittauksessa käytettyjen superjatkumoiden spektrejä.

Mitattuja fotoakustisia spektrejä verrattiin HITRAN-molekyylispektritetokantaan (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database) [75]. Absorptiospektrit piirrettiin Tarhasaaren Matlab-koodilla [76], jossa parametrit (lämpötila, paine, resoluutio) valittiin vastaamaan mittausta. Superjatkumoilla mitatut spektrit yhdessä mallinnuksen kanssa on esitetty kuvassa 5.10. Sekä vesihöyryn että metaanin spektrit vastaavan hyvin mallinnusta, ja pienet eroavaisuudet johtuvat pääasiassa superjatkumon spektrin epätasaisesta muodosta. Erityisesti tämä näkyy metaanin spektrissä, jossa korkeilla aallonpituuksilla mitattu käyrä laskee mallinnetun alapuolelle superjatkumon tehon heikentyessä. Lisäksi vesihöyryllä mittauksen ja mallinnuksen eroon vaikuttaa se, että vesihöyryn pitoisuus näytekammiassa ei ollut tarkasti tiedossa.

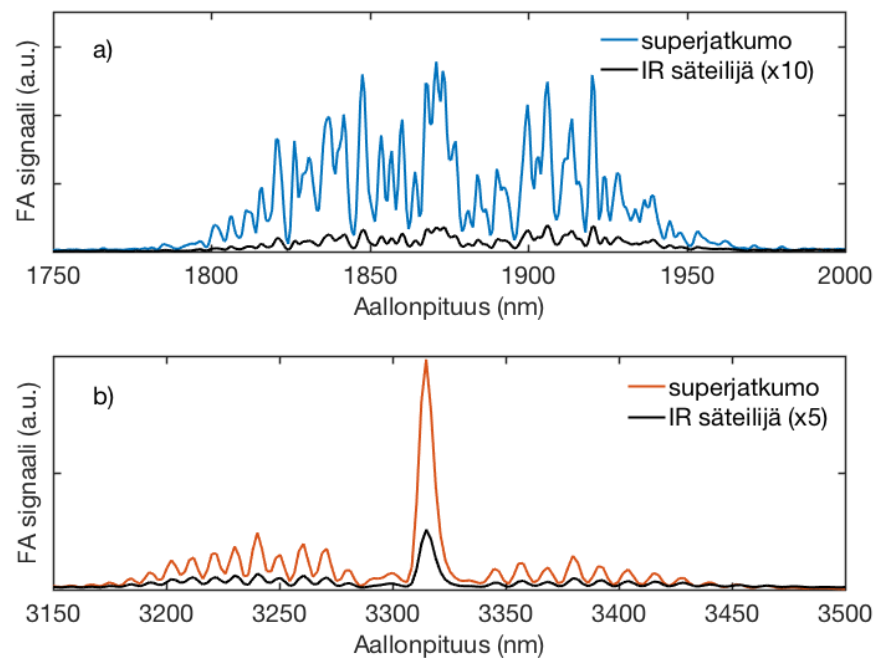
Mittauksen kohteena olleiden vesihöyryn ja metaanin mitatut absorptiovyöt on esitetty uudelleen kuvassa 5.11, joka mahdollistaa tulosten vertailun valonlähteiden välillä. Mittaukset eri valonlähteillä suoritettiin eri vahvistinkertoimilla, joiden aiheuttamia sig-



Kuva 5.10. Superjatkumovalonlähteillä mitattujen a) vesihöyryn ja b) metaanin absorptiovöiden vastaavuus HITRAN-spektritietokannan avulla mallinnettuihin spektreihin. Spektrien vastaavuus on hyvä ja eroavaisuudet johtuvat pääasiassa lähteen spektrin muodosta.

naalitason eroja havainnollistaa kuvan selityksessä olevat kertoimet. Infrapunasäteilijällä vahvistinkerroin oli 5, toistotaajuudella 400 kHz muodostetulla superjatkumolla 0,5 ja toistotaajuudella 70 kHz muodostetulla superjatkumolla 1. Tämän vuoksi kuvassa 5.11a infrapunasäteilijälle on ilmoitettu kerroin 10 ja kuvassa 5.11b kerroin 5. Vahvistinkertoimet huomioon ottamalla superjatkumolla mitatun vesihöyrysignaalin intensiteetti oli noin 74 kertaa suurempi verrattuna infrapunasäteilijällä suoritettuun mittaukseen. Metaanille vastaava intensiteettiparannus oli 19-kertainen. Signaalin intensiteetti laskettiin vähentämällä korkeimman piikin huippuarvosta spektrin pohjataso. Intensiteetin voimakas kasvu on johdonmukaista valonlähteiden spektristen tehotehyyksien kanssa.

Signaalin voimakkuutta merkittävämpi suure on signaali-kohinasuhde, sillä se määrittää saavutettavan havaintorajan eli laitteiston herkkyyden. Signaali-kohinasuhdetta varten täytyy määrittää kohinataso, joka infrapunasäteilijällä mitatulle spektrille laskettiin aallonpituusalueelta 2,1–2,2 μm . Kuten kuvasta 5.4 nähdään, tämä alue on absorptiosta vapaa. Sama alue on sopiva myös 400 kHz:n toistotaajuuden superjatkumolla mitatulle spektrille. Toisella superjatkumolla mitatun spektrin kohinataso määrittämiseksi sopiva alue on ylipäästösuodattimen jälkeinen aallonpituusalue 2,3–2,4 μm . Näillä kaikilla alueilla spektrin pohjataso on kallistunut, joten aallonpituuskaistat jaettiin 10 alueeseen, jotka kukin sisälsivät 10 datapistettä. Jokaisesta alueesta laskettiin keskihajonta, jotka keskiarvoistamalla saatiin mittauksen kohinataso. Signaali-kohinasuhteen ja havaintorajan laskennassa kohina kerrottiin kolmella, mikä on yleinen käytäntö havaintorajan määrittämiseksi.



Kuva 5.11. Superjatkumoilla ja infrapunasäteilijällä mitatut fotoakustiset spektrit. a) Vesihöyryn (7000 ppm) absorptiovyö mitattuna toistotaajuudella 400 kHz muodostetulla superjatkumolla (sininen) ja infrapunasäteilijällä (musta). b) Metaanin (400 ppm) absorptiovyö mitattuna toistotaajuudella 70 kHz muodostetulla superjatkumolla (punainen) ja infrapunasäteilijällä (musta). Infrapunasäteilijällä mitatessa vahvistinkerroin (5) oli suurempi kuin superjatkumoilla mitatessa (sininen 0,5, punainen 1), mitä havainnollistetaan selityksissä näkyvillä kertoimilla.

Signaali-kohinasuhteet vesihöyrymittauksessa olivat 45 ja 616 käytettäessä infrapunasäteilijää ja superjatkumoa. Metaanimittaukselle vastaavat arvot samassa järjestyksessä olivat 151 ja 278. Superjatkumoa käytettäessä signaali-kohinasuhde oli siis 14-kertainen vesihöyrylle ja 1,8-kertainen metaanille verrattuna infrapunalähteellä suoritettuihin mittauksiin. Superjatkumon käyttö paransi siis laitteiston havaintorajaa kyseisten kertoimien verran. Signaali-kohinasuhteiden kasvu ei kuitenkaan vastaa signaalin intensiteettien kasvua. Erityisen suuri ero arvoilla on metaanimittauksessa, jossa käytettiin matalammalla toistotaajuudella muodostettua superjatkumoa. Eri resoluutioilla mitatessa signaali-kohinasuhteen huomattiin laskevan resoluutiota kasvattaessa, mikä on tyypillistä perinteiselle FTIR-laitteistolle.

Havaintoraja saadaan jakamalla näyteaineen pitoisuus signaali-kohinasuhteella. Vesihöyrylle määritetyt havaintorajat (3σ , 50 s) olivat superjatkumolla ja infrapunalähteellä mitattuna 11 ppm ja 157 ppm. Vastaavat arvot metaanille olivat 1,4 ppm ja 2,6 ppm. Merkintä 3σ viittaa siihen, että kohinataso on kerrottu kolmella. Hirschmannin väitöskirjatyössä [73] samalla mittalaitteella (infrapunasäteilijä) vastaavaa metaanin absorptiovyötä mittaamalla havaintorajaksi (3σ , 25 s) saatiin 4,8 ppm. Mittauksen resoluutio oli sama 4 cm^{-1} . Havaintoraja on verrannollinen mittausajan neliöjuureen, joten havaintoraja voidaan muuttaa vastaamaan tämän työn mittauksia jakamalla luvulla $\sqrt{50/25}$. Muutettu havaintoraja

on noin 3,4 ppm, joka on samaa suuruusluokkaa kuin tässä työssä infrapunasäteilijällä saavutettu arvo.

Havaittu kohinan kasvaminen superjatkumomittauksissa on seurausta kahdesta osittain erillisestä ilmiöstä. Superjatkumon spektrinen teho on suurempi kuin infrapunasäteilijällä, jolloin kohinasignaali näytekammion ikkunasta ja seinistä kasvaa. Jos ikkuna ja seinät absorboivat kaikkia laajakaistaisen valonlähteen aallonpituuksia likimain identtisesti, tehon kasvattamisesta seuraa fotoakustisen spektrin pohjatason yhtenäinen nousu. Tällöin mitattujen spektrien amplitudi suhteessa pohjatasoon pienenee. Lisäksi ikkuna- ja seinäabsorption mahdollinen aallonpituusrippuvuus lisää kohinan määrää. Yleensä ainoastaan ikkunasyntynyt signaali on merkityksellinen, mutta käytetyssä laitteistossa sädettä ei voitu linjata näytekammion läpi, jolloin säteilyn osuminen seiniin on mahdollista.

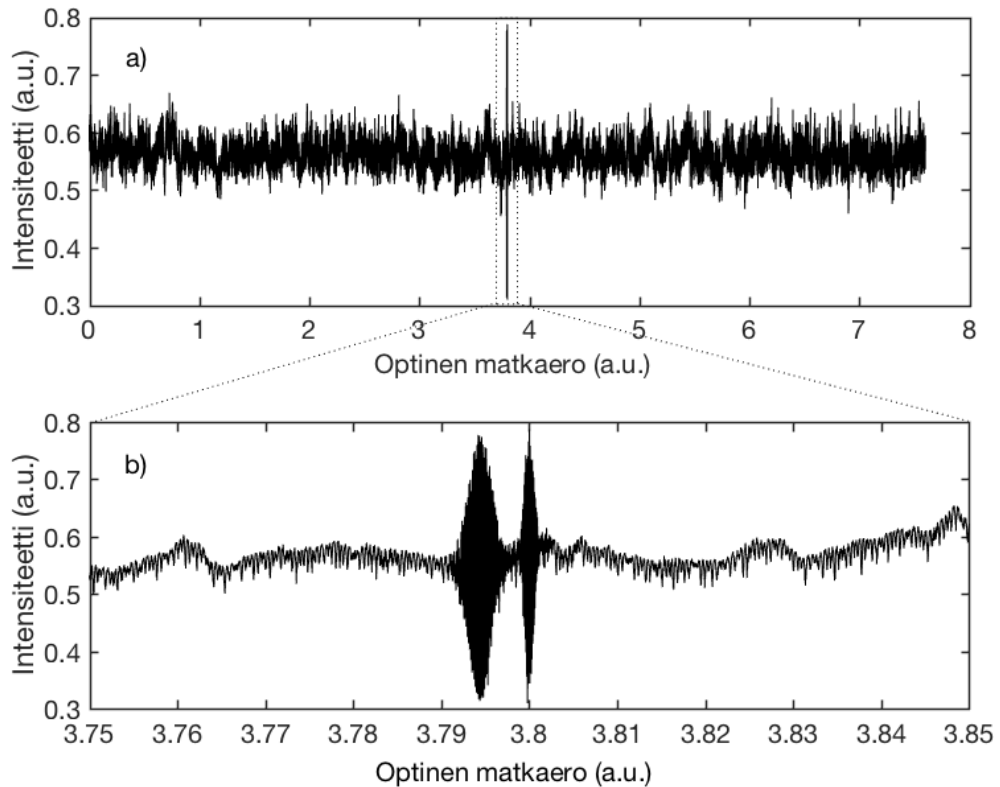
Toinen selitys kohinan kasvulle löytyy käytettyjen superjatkumoiden ominaisuuksista. Mittauksissa käytetyt superjatkumot luotiin pitkällä pumppupulsseilla optisen kuidun anomaalisen dispersion alueella. Alaluvun 3.2 mukaan tämä johtaa suuriin variaatioihin pulssien välillä modulaatioepästabiilisuuden käynnistäessä laajenemisprosessin. Tämä superjatkumon epästabiilius aiheuttaa pohjatason kohinaa kaasuabsorption sekä ikkuna- ja seinäabsorption kautta. Pumppulaserin toistotaajuudella on tärkeä merkitys kohinalle, sillä suurella toistotaajuudella keskiarvoistumista tapahtuu paljon, jolloin kohinataso laskee.

5.3 Fotoakustiset spektrit taajuuskammalla

Taajuuskampalaitteistolla mitattu referenssi-interferogrammi on esitetty kuvassa 5.12a. Kuvaajasta huomataan interferometrin moninkertainen pituus verrattuna superjatkumolaitteiston vastaavaan, sillä kuvan keskellä sijaitseva interferenssihiippi näyttää erittäin kapealta verrattuna kuvan 5.2 hiippiin. Mittauksessa suurin optinen matkaero olikin noin 30 cm eli likimain satakertainen superjatkumomittauksiin verrattuna. Todellisuudessa interferenssihiippi on kuitenkin varsin leveä ja sisältää satoja mittauspisteitä. Tätä on havainnollistettu suurennetuksessa kuvassa 5.12b, josta voi myös saada käsityksen mittauspisteiden suuresta lukumäärästä.

Interferogrammista nopealla Fourier-muunnoksella laskettu fotoakustinen spektri on esitetty kuvassa 5.13, jossa vaaka-akselilla ovat modulointitaajuudet. Kuvasta huomataan yhtäläisyyksiä läppämikrofonin kohinaspektriin ja testimittaukseen, kuten piiläpän resonanssitaajuus 650 Hz sekä signaalin voimakas kasvu matalilla taajuuksilla. Lisäksi kuvaajasta havaitaan jäännös- ja signaalikamman spektrit järjestyksessä taajuuksilla 280 Hz ja 420 Hz. Matalien taajuuksien terävät hiipit ovat OPO:n intensiteettikohinaa kavitteetin pituuden lukituksesta. Kuvan perusteella kohinan suhteen ideaalinen taajuusalue mittaaukseen on 300–550 Hz. Molempia kampoja on siis mahdollista hyödyntää samanaikaisesti ideaalisen vasteen alueella.

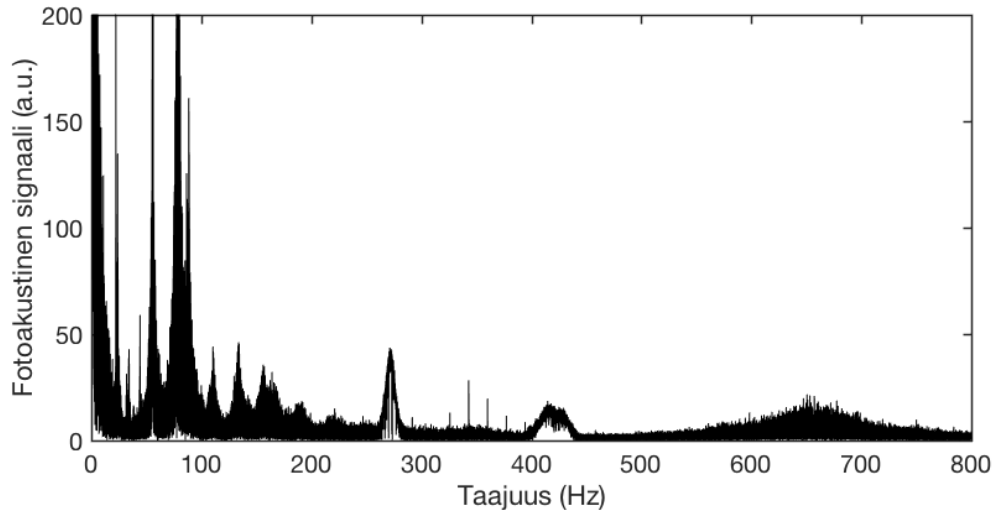
Metaanimittauksia varten signaalikamman aallonpituusalue säädettiin metaanin rotaatiovibraatiovyölle 3,3 μm :n aallonpituudelle. Peilin nopeus valittiin siten, että signaalikamppaa



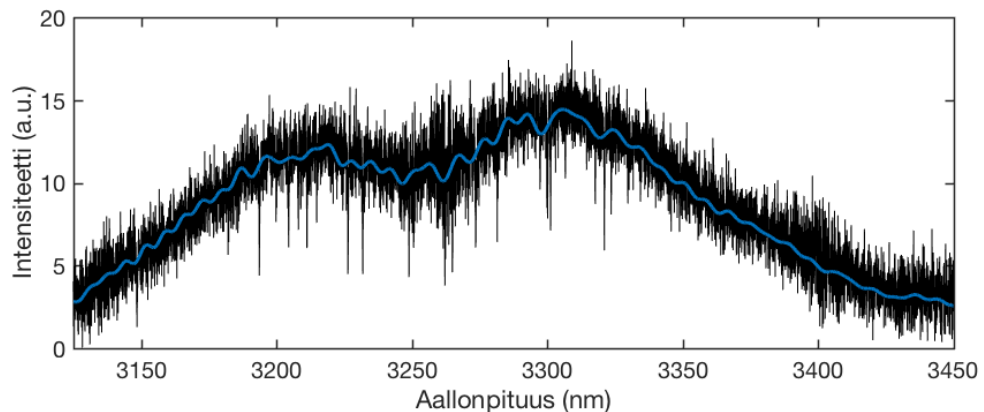
Kuva 5.12. Taajuuskampalaitteistolla mitattu interferogrammi a) kokonaisuudessaan ja b) interferenssiipiikki suurennettuna. Kuvasta havaitaan interferometrin pitkä optinen matkaero (30 cm) ja mittauspisteiden suuri lukumäärä.

moduloitiin ~ 500 Hz:n taajuuksilla. Tällöin laitteistoa operoitiin läppämikrofonin ideaalisen vasteen alueella ja lisäksi mittausaika oli mahdollisimman lyhyt, koska peili voi liikkua mahdollisimman nopeasti. Kuvassa 5.13 näkyvän signaalitaajuuskamman spektri on esitetty suurennettuna kuvassa 5.14. Yksittäiset taajuuskomponentit eivät ole havaittavissa, sillä mittalaitteiston resoluutio ei riitä erottelemaan niitä. Kuvassa näkyy sen sijaan taajuuskamman spektrinen verhokäyrä, josta pystytään arvioimaan aallonpituuskaistan leveys ja keskiarvoinen spektrinen teho. Aallonpituuskaistan leveys on noin 270 nm eli 250 cm^{-1} , joka riittää juuri metaanin rotaatio-vibraatiovyön mittaamiseksi. Kun verhokäyrrä keskiarvoistetaan edelleen, voidaan mitattu fotoakustinen spektri normalisoida. Keskiarvostettu kuvaaja on piirretty kuvaan 5.14 sinisellä. Signaalitaajuuskamman kokonaisteho ennen näytekammiota oli $4,8\text{ mW}$ ja tehotiheys $20\text{ }\mu\text{W/nm}$. Lähteen alkuperäinen teho ennen interferometriä oli noin kuusinkertainen johtuen säteenjakajasta, kahdesta ulostulosäteestä sekä lukuisista peileistä.

Referenssilaserin avulla taajuuskalibroitu fotoakustinen spektri on esitetty kuvassa 5.15a yhdessä HITRAN-mallinnuksen kanssa. Mittauksessa 100 ppm metaania oli sekoitettu tyypeen, ja resoluutioksi valittiin $0,033\text{ cm}^{-1}$. Hyvän resoluution ja erityisesti matalien modulointitaajuuksien vuoksi mittausaika oli pitkä, 200 s , joka sisälsi yhden yksittäisen mittauksen. Mitattu metaanin spektri on intensiteettikorjattu taajuuskamman spektrin



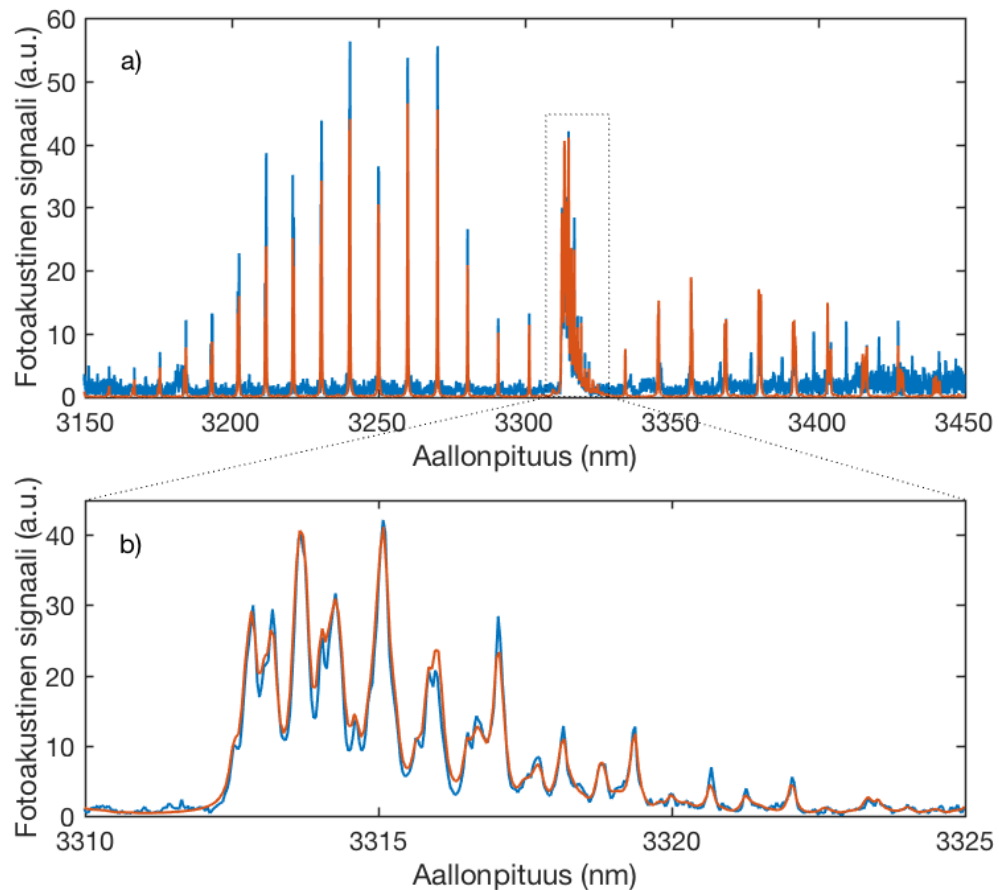
Kuva 5.13. Taajuuskammalla mitattu fotoakustinen spektri modulointitaajuuksilla. Jäännös- ja signaalitaajuuskampojen spektrit ovat havaittavissa taajuuksilla 280 Hz ja 420 Hz. Matalien taajuuksien piikit ovat peräisin OPO:n intensiteettikohinasta lukuun ottamatta matalinta piikkiä, joka on läppämikrofonin kohinaa. Leveä piikki 650 Hz:n taajuudella on piiläpän resonanssihiikki. Laitteiston kohinavapain alue on taajuuksilla 300–550 Hz.



Kuva 5.14. Mitattu signaalitaajuuskamman spektrinen verhoikäyrä. Laitteiston resoluutio ei riitä erottelamaan yksittäisiä taajuuskomponentteja toisistaan. Taajuuskampa säädettiin metaanin symmetrisen venymisen rotaatio-vibraatiovyölle ja sen kokonaisteho ennen näytekammiota oli 4,8 mW.

keskiarvoistetulla verhoikäyrällä. Laitteiston mahdollistama hyvä resoluutio käy ilmi erityisesti Q-haarasta, jonka yksittäisiä piikkejä on suurennettu kuvassa 5.15b. Edellisellä laitteistolla mitatuissa spektreissä Q-haara oli vain yksi leveä piikki, mikä kuvastaa lähes satakertaisen resoluution merkitystä. Mitattu spektri vastaa hyvin HITRAN-mallinnukseen, erityisesti Q-haarassa, ja osoittaa hyvin taajuuskampalähteiden potentiaalisen selektiiviseen monikomponenttimittaukseen.

Mitatun fotoakustisen spektrin signaali-kohinasuhteeksi määritettiin noin 47. Signaalin intensiteetti laskettiin vähentämällä mitatun metaanivyön aallonpituudella 3260 nm si-



Kuva 5.15. a) Keski-infrapuna-aallonpituuksille korjattu, taajuuskamman spektrillä normalisoitu mitattu metaanin (100 ppm) fotoakustinen spektri (sininen) yhdessä HITRAN-mallinnuksen (punainen) kanssa. Mittauksen resoluutio oli $0,033\text{ cm}^{-1}$, näyttekammion paine 1 bar ja mittausaika 200 s. Pitkä mittausaika johtuu piiläpälle ideaalisista matalista modulointitaajuuksista, joiden saavuttamiseksi interferometrin peilin liike on hyvin hidasta. b) Suurennus Q -haarasta, josta käy erityisen hyvin ilmi mittauksen hyvä resoluutio sekä vastaavuus mallinnuksen kanssa.

jaitsevasta huippuarvosta spektrin pohjataso. Kuvasta 5.15a huomataan, että mittauksen pohjataso on kohonnut verrattuna mallinnukseen. Tämä johtuu itseisarvon ottamisesta nopeasta Fourier-muunnoksesta. Mittauksen kohinataso määritettiin absorptiopiikkien väliseltä alueelta kolminkertaisena keskihajontana. Taajuuskammalla mitattuna metaanin havaintorajaksi saatiin siten 2,4 ppm. Havaintoraja on samaa suuruusluokkaa infrapunasäteilijällä ja superjatkumolla saavutetun arvon kanssa. Taajuuskampalaitteiston resoluutio oli kuitenkin yli kaksi kertaluokkaa suurempi, mikä tarkoittaa mitatun kokonaissignaalin jakamista useampaan spektriseen osaan. Tämä johtaa huonompaan statistiikkaan ja lisääntyvään kohinaan. Lisäksi taajuuskamman tehotiheys oli pienempi, mutta mittausaika toisaalta suurempi. Kaiken kaikkiaan nämä tekijät huomioon ottamalla taajuuskampalaitteistolla saavutettavissa oleva havaintoraja on noin viisi kertaa parempi kuin superjatkumolaitteistolla. Parannus on seurausta stabiilimmasta valonlähteestä ja herkemmästä läppämikrofonista.

Taajuuskampalaitteiston merkittävin kohinalähde on Brownin liikkeen lisäksi ikkunaabsorptio. Mittalaitteistossa säteily läpäisi ikkunan neljästi eli kaksi kertaa useammin kuin superjatkumolaitteistossa, mikä kasvattaa kohinaa. Seinäabsorptio on luultavasti merkityksetöntä, sillä säde voitiin linjata kohtuullisen hyvin näytekammion läpi. Kuvasta 5.13 nähdään, että käytetyllä taajuusalueella valonlähteen ja läppämikrofonin kohina on käytännössä minimissään, joten niiden osuus kohinasta ei ole merkittävä Brownin kohinaa lukuun ottamatta. Taajuuskampa ei siis aiheuta mittaukseen juuri lisäkohinaa toisin kuin superjatkumo.

6. YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli demonstroida herkkää ja selektiivistä monikomponenttikaasuanalyysimittauksia. Tavoite toteutettiin yhdistämällä fotoakustista ja Fourier-muunnosspektroskopiaa kahdessa mittalaitteistossa, joiden valolähteinä käytettiin superjatkumoa ja taajuuskampaa. Valonlähteet olivat laajakaistaisuuden lisäksi myös kirkkaita, mikä mahdollisti paremman herkkyyden verrattuna perinteiseen infrapunasäteilijään. Laajakaistaista säteilyä moduloitiin interferometrillä, jonka avulla voitiin saavuttaa korkea selektiivisyys lyhyessä mittausajassa. Resonoimattoman näytekammion paineaaltoja havaittiin läppämikrofonilla, joka kvartsimikrofonista poiketen mahdollisti hyvän herkkyyden lisäksi myös laajakaistaisuuden. Optisesti mitatusta läpän liikkeestä tallennettu interferogrammi muutettiin Fourier-muunnoksella fotoakustiseksi spektriiksi.

Superjatkumoa käyttävällä laitteistolla mitattiin laboratoriossa metaanin ja vesihöyryn rotaatio-vibraatio-spektrit keski-infrapuna-alueella. Pumppulaserin toistotaajuutta säätämällä molemmille absorptiovoille muodostettiin optimaalinen superjatkumo. Vertailun vuoksi kyseiset spektrit mitattiin samalla laitteistolla käyttämällä valonlähteenä myös infrapunasäteilijää. Taajuuskampaa käyttävällä laboratoriolaitteistolla mitattiin ainoastaan vastaava metaanin rotaatio-vibraatiovyö, jonka alueelle taajuuskamman spektrinen teho säädettiin. Työssä käytettyjen valonlähteiden tärkeimmät ominaisuudet yhdessä mittausparametrien ja analysoitujen tuloksien kanssa on koottu taulukoon 6.1.

Superjatkumolla mitatun vesihöyryspektrin intensiteetti oli 74-kertainen verrattuna infrapunasäteilijällä mitattuun spektriin. Metaanin spektrille vastaava parannus oli 19-kertainen. Intensiteetin parannukset vastasivat varsin hyvin superjatkumon mitattua ja infrapunalähteen arvioitua spektristä tehotehiheyttä. Superjatkumolla mitattuna, laitteiston herkkyyden määrittävän signaali-kohinasuhteen laskettiin olevan 14 ja 1,8 kertaa suurempi vesihöyrylle ja metaanille verrattuna infrapunasäteilijään. Selvästi nousseen kohinatason aiheutti superjatkumon suurempi spektrinen tehotehiheys, joka muodosti kohinasignaalia valon absorboituessa näytekammion ikkunaan ja seinämiin. Lisäksi kohinaa aiheutti superjatkumon epästabiilius, joka on hyvin ominaista pitkiä pumppupulsseja käytettäessä.

Metaanin havaintorajoiksi saatiin superjatkumolla mitattuna 1,4 ppm ja taajuuskammalla 2,4 ppm. Mittausajan, resoluution ja valonlähteen tehon huomioon ottamalla taajuuskamपालaitteistolla saavutettava herkkyys on parempi johtuen taajuuskamman stabiilisuudesta ja herkemmästä läppämikrofonista. Saavutetut havaintorajat ovat kuitenkin kaukana monokromaattisia lasereita käyttävien laitteiden herkkyyksistä. Myös infrapunasäteilijöitä käyttävällä fotoakustisella laitteistolla on saavutettu parempia herkkyyksiä [36, 38, 39] kuitenkin selvästi heikommalla selektiivisyydellä. Taajuuskampaa käyttäen erityisesti laajakaistaisella kaviteettitehosteisella spektroskopiolla on päästy parempiin herkkyyksiin [12],

Taulukko 6.1. Kooste työssä käytettyjen valonlähteiden ominaisuuksista, tärkeimmistä laitteiston parametreista sekä analysoiduista mittaustuloksista. Superjatkumo on lyhennetty SJ ja taajuuskampa TK. *Korjattu pitoisuuteen 400 ppm, jolloin arvot ovat vertailukelpoisia. Todellinen SNR oli 47.

Kohdeaine	Vesi		Metaani		
	IR lähde	SJ	IR lähde	SJ	TK
Valonlähde					
Kaistanleveys [cm^{-1}]	5800	3500	5800	1600	250
Tehotiheys [$\mu\text{W}/\text{nm}$]	1,1	110	1,8	28	20
Resoluutio [cm^{-1}]	4	4	4	4	0,033
Mittausaika [s]	50	50	50	50	200
Vahvistinkerroin	5	0,5	5	1	-
Signaalin intensiteetti [a.u.]	0,77	5,54	2,57	9,80	-
SNR ($3 \times$ keskihajonta)	45	616	151	278	188*
Havaintoraja [ppm]	157	11	2,6	1,4	2,4

mutta tällöin haittapuolena on ollut suurempi näytetilavuus sekä laitteiston monimutkaistuminen. Erityisesti se eroaa superjatkumoa käyttävästä laitteistosta, joka oli varsin kompakti ja yksinkertainen.

Taajuuskampaa käyttävän laitteiston erittäin hyvä resoluutio mahdollistaa korkean selektiivisyyden. Moniin sovelluksiin superjatkumoa käyttävän laitteiston resoluutio on kuitenkin riittävä [77], erityisesti huomioiden laitteiston pienemmän koon. Esimerkiksi kaupallisessa FTIR-kaasuanalysaattorissa käytettävä resoluutio on 4 cm^{-1} tai 8 cm^{-1} [7]. Superjatkumon ja taajuuskamman laajakaistaisuudet keski-infrapuna-alueella eivät toistaiseksi kuitenkaan vedä vertoja kaupallisille infrapunasäteilijöille. Prototyyppilaitteiston toiminta-alueesta työssä käytetyillä superjatkumoilla katettiin noin kolmannes. Ilman optista suodattainta toistotaajuudella 70 kHz muodostetun superjatkumon kaistanleveys olisi suurempi kuin laitteen toiminta-alueen leveys, mutta varsinaisesta toiminta-alueesta se kattaa vain hieman yli puolet. Yksittäisen taajuuskamman aallonpituuskaista oli varsin kapea, mutta tilannetta parantaa mahdollisuus kahden kamman samanaikaiseen käyttöön. Lisäksi samalla laitteistolla kampojen aallonpituuskaistoja voidaan säätää, jolloin infrapunasäteilijän kaistasta voidaan kattaa noin viidesosa.

Käytettyjen fotoakustisten laitteistojen havaintorajoissa on eniten kehittämisen varaa. Herkkyyttä voidaan parantaa signaalin intensiteettiä kasvattamalla ja kohinaa pienentämällä. Signaalin intensiteettiä voidaan lisätä esimerkiksi valonlähteen spektristä tehotiheyttä kasvattamalla, joka on yksi keskeinen superjatkumo- ja taajuuskampalähteiden tutkimuskohde. Erityisesti tässä työssä käytetyn taajuuskamman tehotiheydessä on kehitysvaraa. Superjatkumolla tehotiheyden kasvattaminen on mahdollista toteuttaa tehokkaammalla pumppulähteellä tai suuremmalla toistotaajuudella. Tehokkaampi pumppulaser ei kuitenkaan aina ole mahdollista muun muassa kustannussyistä. Suurempi toistotaajuus puolestaan kaventaa spektristä kaistaa. Herkkyyttä voitaisiin parantaa myös käyttämällä kahta läppämikrofonia [39] tai differentiaalista tekniikkaa [6].

Superjatkumon ja taajuuskamman korkea paikkakoherenssi mahdollistaa interferometrin koon pienentämisen sekä näytekammion optisen matkan kasvattamisen, joka nostaa signaalin intensiteettiä ilman valonlähteen kehittämistä. Jotta näytekammion pieni tilavuus ja laitteen yksinkertaisuus voitaisiin säilyttää, moniläpäisykammio on käytetyille laitteistoille paras vaihtoehto. Tällöin optista matkaa olisi mahdollista pidentää jopa kaksi kertaluokkaa, mikä ideaalisesti vahvistaisi signaalia yhtä paljon. Kuitenkin sekä säteilytehon että optisen matkan kasvattaminen nostaa myös kohinasignaalia. Kohinatasoa voidaan jossain määrin laskea suurentamalla pumppulaserin toistotaajuutta. Yleisesti kohinan vähentämisessä tärkeintä on kuitenkin säteilyn ohjaaminen kammioon siten, että valoa ei osu seiniin. Toisaalta sironta aiheuttaa tässäkin tapauksessa seinäkohinaa, mutta se on huomattavasti heikompaa [72]. Lisäksi paremmat ikkunamateriaalit saattavat tulevaisuudessa pienentää ikkunasta aiheutuvaa kohinaa.

Työssä demonstroituilla superjatkumo- ja taajuuskampalaitteistolla saavutettiin hieman parempi herkkyys verrattuna infrapunasäteilijää käyttävään laitteistoon, mutta toisaalta etenkin taajuuskamman tapauksessa laitteiston koko ja hinta kasvaa merkittävästi. Infrapunasäteilijöihin verrattuna superjatkumo- ja taajuuskampalähteillä on kuitenkin selvästi suurempi potentiaali kehittyä niin spektrisen tehotiheyden, laajakaistaisuuden, stabiilisuuden, hinnan kuin laitteiston koonkin suhteen. Tämä voi avata tulevaisuudessa mahdollisuuksia tässä työssä esitetyille laitteistoille. Erityisesti aallonpituuskaistan ulottuminen syvemmälle infrapuna-alueelle ja suurempi spektrinen tehotiheys ovat tärkeitä sovellettavuuden kannalta.

Laajakaistaisella, herkällä, selektiivisellä ja kompaktilla kaasuanalyssaattorilla on sovelluskohteita muun muassa huoneilma-analyysissa, autoteollisuudessa ja rajavalvonnassa [4]. Työssä käytettyjen laitteistojen mittaustaistalla on esimerkiksi useita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (Volatile Organic Compound, VOC), jotka aiheuttavat vakavia ongelmia sekä ihmisille että luonnolle [73]. Lisäksi laitteistot soveltuisivat esimerkiksi mittamaan kokaiinia [3] tai formaldehydiä ja vetyfluoridia, jotka ovat hengitettynä ihmiselle erittäin vaarallisia [78, 79].

LÄHTEET

- [1] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [2] F. J. M. Harren, G. Cotti, J. Oomens, and S. te Lintel Hekkert, “Photoacoustic spectroscopy in trace gas monitoring,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, vol. 3, pp. 2203–2226, 2000.
- [3] J. Lehtinen, *Detection of Illicit Drugs and Drug Precursors with Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy*. PhD thesis, University of Turku, 2014.
- [4] C. Patel, “Laser photoacoustic spectroscopy helps fight terrorism: High sensitivity detection of chemical warfare agent and explosives,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 153, no. 1, pp. 1–18, 2008.
- [5] Y. Chen, H. Liu, Y. Deng, D. B. Veksler, M. S. Shur, X.-C. Zhang, D. Schauki, M. J. Fitch, R. Osiander, C. Dodson, *et al.*, “Spectroscopic characterization of explosives in the far-infrared region,” in *Terahertz for Military and Security Applications II*, vol. 5411, pp. 1–9, International Society for Optics and Photonics, 2004.
- [6] J. Uotila, V. Koskinen, and J. Kauppinen, “Selective differential photoacoustic method for trace gas analysis,” *Vibrational spectroscopy*, vol. 38, no. 1-2, pp. 3–9, 2005.
- [7] Gasmet Technologies Oy, Technical documentation, *FTIR Gas Analyzer*. Saatavissa: <https://www.gasmet.com/wp-content/uploads/2018/03/Gasmet-DX4015-Technical-Data-v1.13.pdf>.
- [8] A. G. Bell, “Upon the production of sound by radiant energy,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 11, no. 71, pp. 510–528, 1881.
- [9] J. Tyndall, “Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat Upon Gaseous Matter,” *Science*, vol. 2, no. 37, pp. 110–114, 1881.
- [10] J. Li, W. Chen, and B. Yu, “Recent Progress on Infrared Photoacoustic Spectroscopy Techniques,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 46, no. 6, pp. 440–471, 2011.
- [11] C. Amiot, A. Aalto, P. Ryczkowski, J. Toivonen, and G. Genty, “Cavity enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared using a supercontinuum source,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 6, p. 061103, 2017.

- [12] A. Foltynowicz, P. Masłowski, A. J. Fleisher, B. J. Bjork, and J. Ye, “Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared application to trace detection of hydrogen peroxide,” *Applied Physics B*, vol. 110, no. 2, pp. 163–175, 2013.
- [13] J. M. Dudley and J. R. Taylor, *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge University Press, 2010.
- [14] T. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, “Optical frequency metrology,” *Nature*, vol. 416, no. 6877, p. 233, 2002.
- [15] J. Hult, R. S. Watt, and C. F. Kaminski, “High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source,” *Optics express*, vol. 15, no. 18, pp. 11385–11395, 2007.
- [16] S. A. Diddams, L. Hollberg, and V. Mbele, “Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb,” *Nature*, vol. 445, no. 7128, p. 627, 2007.
- [17] C. A. Michaels, T. Masiello, and P. M. Chu, “Fourier transform spectrometry with a near-infrared supercontinuum source,” *Applied spectroscopy*, vol. 63, no. 5, pp. 538–543, 2009.
- [18] F. Adler, P. Masłowski, A. Foltynowicz, K. C. Cossel, T. C. Briles, I. Hartl, and J. Ye, “Mid-infrared Fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb,” *Optics express*, vol. 18, no. 21, pp. 21861–21872, 2010.
- [19] J. G. Radney and C. D. Zangmeister, “Measurement of gas and aerosol phase absorption spectra across the visible and near-IR using supercontinuum photoacoustic spectroscopy,” *Analytical chemistry*, vol. 87, no. 14, pp. 7356–7363, 2015.
- [20] N. Sharma, I. Arnold, H. Moosmüller, W. Arnott, and C. Mazzoleni, “Photoacoustic and nephelometric spectroscopy of aerosol optical properties with a supercontinuum light source,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 6, no. 12, p. 3501, 2013.
- [21] P. A. Tipler and R. Llewellyn, *Modern physics*. Macmillan, 5 ed., 2003.
- [22] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier transforms in spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2011.
- [23] E. Hecht, *Optics*. Addison-Wesley, 1998.
- [24] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [25] F. Schmidt, *Laser-based absorption spectrometry: development of NICE-OHMS towards ultra-sensitive trace species detection*. PhD thesis, Umeå University, 2007.
- [26] T. Laurila, *Advances in optical diagnostics based on tunable diode laser spectroscopy*. PhD thesis, Tampere University of Technology, 2005.
- [27] D. J. Aziz, R. E. Knowlden, and M. P. Abbene, “Pulsed source scanning interferometer,” Apr.29 2003. US Patent 6,556,305.
- [28] R. T. Bailey, S. Bernegger, D. Bicanic, F. Bijnen, C. Blom, F. Cruickshank, G. Diebold, M. Fiedler, F. Harren, P. Hess, *et al.*, *Photoacoustic, photothermal and photochemical processes in gases*, vol. 46. Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] D. V. Schroeder, “An introduction to thermal physics,” 1999.
- [30] T. Tomberg, M. Vainio, T. Hieta, and L. Halonen, “Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 1848, 2018.
- [31] V. Spagnolo, P. Patimisco, S. Borri, G. Scamarcio, B. E. Bernacki, and J. Kriese, “Part-per-trillion level SF₆ detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation,” *Opt. Lett.*, vol. 37, pp. 4461–4463, Nov 2012.
- [32] T. H. Maiman *et al.*, “Stimulated optical radiation in ruby,” 1960.
- [33] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, and J. Kauppinen, “Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source,” *Applied Physics B*, vol. 86, no. 3, pp. 451–454, 2007.
- [34] H. Cattaneo, T. Laurila, and R. Hernberg, “Photoacoustic detection of oxygen using cantilever enhanced technique,” *Applied Physics B*, vol. 85, no. 2-3, pp. 337–341, 2006.
- [35] J. Faist, *Quantum cascade lasers*. OUP Oxford, 2013.
- [36] J. Uotila, *Use of the optical cantilever microphone in photoacoustic spectroscopy*. PhD thesis, University of Turku, 2009.
- [37] C. B. Hirschmann, J. Uotila, S. Ojala, J. Tenhunen, and R. L. Keiski, “Fourier transform infrared photoacoustic multicomponent gas spectroscopy with optical cantilever detection,” *Applied spectroscopy*, vol. 64, no. 3, pp. 293–297, 2010.
- [38] J. Kauppinen, K. Wilcken, I. Kauppinen, and V. Koskinen, “High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection,” *Microchemical journal*, vol. 76, no. 1-2, pp. 151–159, 2004.

- [39] J. Fonsen, V. Koskinen, K. Roth, and J. Kauppinen, “Dual cantilever enhanced photoacoustic detector with pulsed broadband IR-source,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 50, no. 2, pp. 214–217, 2009.
- [40] Z. Li and Z. S. Li, “Comprehensive modeling of superluminescent light-emitting diodes,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 46, no. 4, pp. 454–461, 2010.
- [41] T. Kuusela, J. Peura, B. Matveev, M. Remenny, *et al.*, “Photoacoustic gas detection using a cantilever microphone and III–V mid-IR LEDs,” *Vibrational spectroscopy*, vol. 51, no. 2, pp. 289–293, 2009.
- [42] K. Wilcken and J. Kauppinen, “Optimization of a microphone for photoacoustic spectroscopy,” *Applied spectroscopy*, vol. 57, no. 9, pp. 1087–1092, 2003.
- [43] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Optics Letters*, vol. 27, no. 21, pp. 1902–1904, 2002.
- [44] P. Patimisco, A. Sampaolo, H. Zheng, L. Dong, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, “Quartz-enhanced photoacoustic spectrophones exploiting custom tuning forks: a review,” *Advances in Physics: X*, vol. 2, no. 1, pp. 169–187, 2017.
- [45] A. Manninen, J. Sand, J. Saarela, T. Sorvajärvi, J. Toivonen, and R. Hernberg, “Electromechanical film as a photoacoustic transducer,” *Optics Express*, vol. 17, no. 19, pp. 16994–16999, 2009.
- [46] T. Kuusela and J. Kauppinen, “Photoacoustic gas analysis using interferometric cantilever microphone,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 42, no. 5, pp. 443–474, 2007.
- [47] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, and J. Kauppinen, “Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Vibrational spectroscopy*, vol. 48, no. 1, pp. 16–21, 2008.
- [48] J. Uotila and J. Kauppinen, “Fourier transform infrared measurement of solid-, liquid-, and gas-phase samples with a single photoacoustic cell,” *Applied spectroscopy*, vol. 62, no. 6, pp. 655–660, 2008.
- [49] C. B. Hirschmann, N. S. Koivikko, J. Raittila, J. Tenhunen, S. Ojala, K. Rahkamaa-Tolonen, R. Marbach, S. Hirschmann, and R. L. Keiski, “Ft-ir-cpas—new photoacoustic measurement technique for analysis of hot gases: a case study on vocs,” *Sensors*, vol. 11, no. 5, pp. 5270–5289, 2011.
- [50] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [51] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, p. 118, 1961.

- [52] D. Faccio, J. Dudley, and M. Clerici, *Frontiers in Modern Optics*, vol. 190. IOS Press, 2016.
- [53] E. Garmire, “Nonlinear optics in daily life,” *Optics express*, vol. 21, no. 25, pp. 30532–30544, 2013.
- [54] M. Vainio and L. Halonen, “Mid-infrared optical parametric oscillators and frequency combs for molecular spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 6, pp. 4266–4294, 2016.
- [55] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber,” *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [56] G. P. Agrawal, “Nonlinear fiber optics,” in *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*, pp. 195–211, Springer, 2000.
- [57] G. Genty, M. Lehtonen, H. Ludvigsen, J. Broeng, and M. Kaivola, “Spectral broadening of femtosecond pulses into continuum radiation in microstructured fibers,” *Optics Express*, vol. 10, no. 20, pp. 1083–1098, 2002.
- [58] A. Aalto, “Kirkkaat laajakaistaiset valonlähteet ja niiden käyttö kaviteettitehoisessa absorptiospektroskopiassa,” Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto, 2011.
- [59] G. Genty, S. Coen, and J. M. Dudley, “Fiber supercontinuum sources,” *JOSA B*, vol. 24, no. 8, pp. 1771–1785, 2007.
- [60] H. Murata, A. Morimoto, T. Kobayashi, and S. Yamamoto, “Optical pulse generation by electrooptic-modulation method and its application to integrated ultrashort pulse generators,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 6, no. 6, pp. 1325–1331, 2000.
- [61] T. J. Kippenberg, R. Holzwarth, and S. A. Diddams, “Microresonator-based optical frequency combs,” *Science*, vol. 332, no. 6029, pp. 555–559, 2011.
- [62] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, and S. T. Cundiff, “Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis,” *Science*, vol. 288, no. 5466, pp. 635–639, 2000.
- [63] N. R. Newbury and W. C. Swann, “Low-noise fiber-laser frequency combs,” *JOSA B*, vol. 24, no. 8, pp. 1756–1770, 2007.
- [64] R. Holzwarth, T. Udem, T. W. Hänsch, J. Knight, W. Wadsworth, and P. S. J. Russell, “Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy,” *Physical review letters*, vol. 85, no. 11, p. 2264, 2000.

- [65] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, *et al.*, “Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti: sapphire laser,” *Optics letters*, vol. 26, no. 6, pp. 373–375, 2001.
- [66] P. Del’Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature*, vol. 450, no. 7173, p. 1214, 2007.
- [67] T. Herr, K. Hartinger, J. Riemensberger, C. Wang, E. Gavartin, R. Holzwarth, M. L. Gorodetsky, and T. Kippenberg, “Universal formation dynamics and noise of Kerr-frequency combs in microresonators,” *Nature Photonics*, vol. 6, no. 7, p. 480, 2012.
- [68] L. Maleki, A. Savchenkov, V. Ilchenko, W. Liang, D. Eliyahu, A. Matsko, D. Seidel, N. Wells, J. Camparo, and B. Jaduszliwer, “All-optical integrated rubidium atomic clock,” in *Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), 2011 Joint Conference of the IEEE International*, pp. 1–5, IEEE, 2011.
- [69] A. Schliesser, M. Brehm, F. Keilmann, and D. W. van der Weide, “Frequency-comb infrared spectrometer for rapid, remote chemical sensing,” *Optics Express*, vol. 13, no. 22, pp. 9029–9038, 2005.
- [70] Y. Kim, B. Chun, Y. Kim, S. Hyun, and S. Kim, “Generation of optical frequencies out of the frequency comb of a femtosecond laser for DWDM telecommunication,” *Laser Physics Letters*, vol. 7, no. 7, p. 522, 2010.
- [71] T. Sorvajärvi, “Pulssilaserherätteinen fotoakustinen resonanssispektroskopia metallihalidien mittausten menetelmänä,” Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto, 2008.
- [72] V. P. Zharov and V. S. Letokhov, *Laser optoacoustic spectroscopy*, vol. 37. Springer, 2013.
- [73] C. B. Hirschmann, *Cantilever-enhanced Photoacoustic Spectroscopy in the Analysis of Volatile Organic Compounds*. PhD thesis, University of Oulu and VTT, 2013.
- [74] I. Sadiq, T. Mikkonen, M. Vainio, J. Toivonen, and A. Foltynowicz, “Optical frequency comb photoacoustic spectroscopy,” *arXiv preprint arXiv:1809.02175*, 2018.
- [75] L. Rothman, I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. Cohen, L. Coudert, V. Devi, B. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. Gamache, J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. L. Roy, G. Li,

- D. Long, O. Lyulin, C. Mackie, S. Massie, S. Mikhailenko, H. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. Polovtseva, C. Richard, M. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. Toon, V. Tyuterev, and G. Wagner, "The HITRAN2012 molecular spectroscopic database," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 130, pp. 4–50, 2013. HITRAN2012 special issue.
- [76] J. Tarhasaari, "Atomi-ja molekyyli-spektritietokantojen hyödyntäminen Matlab-ympäristössä," Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Teknisen luonnontieteellinen osasto, 2010.
- [77] M. Ahro and J. Kauppinen, "Nonlinearity of Beer's law in gas-phase FT-IR spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 55, no. 1, pp. 50–54, 2001.
- [78] M. Angelmahr, A. Miklos, and P. Hess, "Photoacoustic spectroscopy of formaldehyde with tunable laser radiation at the parts per billion level," *Applied Physics B*, vol. 85, no. 2-3, pp. 285–288, 2006.
- [79] D. Peters and R. Miethchen, "Symptoms and treatment of hydrogen fluoride injuries," *Journal of fluorine chemistry*, vol. 79, no. 2, pp. 161–165, 1996.